

UNIVERSITE DE NICE-SOPHIA ANTIPOLIS-UFR SCIENCES

Ecole Doctorale en Sciences Fondamentales et Appliquées

Mémoire présenté pour l'obtention de
L'Habilitation à Diriger les Recherches

par

Pavel KUZHIR

**SUSPENSIONS MAGNETIQUES :
LA RHEOLOGIE ET LA SEPARATION**

soutenu le 3 octobre 2014 devant le jury composé de

Dr. Gilles AUSIAS	Maître de conférences HDR	(Rapporteur)
Dr. Georges BOSSIS	Directeur de recherche	
Pr. Andrejs CEBERS	Professeur	
Pr. Fernando GONZALEZ CABALLERO	Professeur	
Dr. Jacques PERSELLO	Professeur	
Pr. Régine PERZYNSKI	Professeur	(Rapporteur)
Dr. Alain PONTON	Directeur de recherche	(Rapporteur)

Прысвячаецца маім бацькам

A mes parents

TABLE DES MATIERES

CHAPITRE I : INTRODUCTION. PARCOURS SCIENTIFIQUE	1
I-1. Fluides magnétiques	1
I-2. Période doctorale (déc. 1999- déc. 2003): Phénomènes de surface libre et rhéologie des fluides magnétiques dans des capillaires et des milieux poreux	3
I-3. Période postdoctorale (CNES/LPMC, déc. 2003 - août 2005) : Développement d'un palier à ferrofluide pour une application spatiale	4
I-4. Période ATER (UNS/LPMC, sept. 2005-août 2006) : Synthèse et caractérisation de fibres magnétiques	6
I-5. Période MCF (UNS/LPMC, sept. 2006 – jusqu'à présent) : Suspensions magnétiques : la rhéologie et la séparation. Organisation du manuscrit	8
 CHAPITRE II. RHEOLOGIE DE SUSPENSIONS DE FIBRES MAGNETIQUES	 10
II-1. Synthèse, caractérisation et microstructure	10
II-2. Déformation élastique: friction entre particules et contrainte seuil statique	13
II-3. Cisaillement stationnaire: interactions hydrodynamiques et contrainte seuil dynamique	19
II-4. Cisaillement oscillatoire: trois plateaux viscoélastiques	25
II-5. Conclusions	28
 CHAPITRE III. RHEOLOGIE DE SUSPENSIONS DE SPHERES MAGNETIQUES	 31
III-1. Déformation élastique : ruptures locales et contrainte seuil statique	31
III-2. Ecoulements à bas taux de cisaillement : stick-slip d'origine magnétique	35
III-3. Cisaillement stationnaire : contraintes normales	42
III-4. Cisaillement stationnaire : diffusion rotationnelle et effet magnétorhéologique « longitudinal »	46
III-5. Conclusions	52

CHAPITRE IV. SEPARATION MAGNETIQUES DE NANOPARTICULES	55
IV-1. Capture de nanoparticules par un collecteur isolé en absence d'écoulement	55
IV-2. Capture de nanoparticules par un collecteur isolé sous écoulement	64
IV-3. Capture de nanoparticules par un milieu poreux	69
IV-4. Conclusions	77
 CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES	 79
 RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	 83
 ANNEXE A: Article “Non-linear viscoelastic response of magnetic fiber suspensions in oscillatory shear”	 A
ANNEXE B: Article “Instabilities of a pressure-driven flow of magnetorheological fluids”	B
ANNEXE C: Article “Behavior of nanoparticle clouds around a magnetized microsphere under magnetic and flow fields”	C

CHAPITRE I : INTRODUCTION. PARCOURS SCIENTIFIQUE

La majorité de mes activités de recherche a porté sur les fluides magnétiques. Même si ce sujet peut paraître au premier regard assez « étroit », il est pluridisciplinaire et j'ai traité divers aspects de ce sujet tels que la synthèse de nanoparticules et de fibres magnétiques ; les transitions de phases colloïdales ; la rhéologie ; la séparation magnétique ; les effets capillaires/ondes capillaires et les applications industrielles et environnementales des fluides magnétiques. Avant de commencer l'exposé des principaux résultats, je vais préciser ce que sont les fluides magnétiques.

I-1. Fluides magnétiques

Ce sont des suspensions de particules magnétiques dans un liquide porteur. En fonction de la taille des particules on distingue les ferrofluides – suspensions colloïdales de nanoparticules magnétiques – et les suspensions magnétorhéologiques (MR) – suspensions de microparticules. La différence de taille des particules est la cause d'une différence significative de comportement des deux fluides sous champ magnétique. Les nanoparticules des ferrofluides (typiquement l'oxyde de fer – la magnétite ou la maghémite – de 5-10 nm) sont soumises à un fort mouvement brownien [Rosensweig (1985)]. A cause de l'agitation thermique le moment magnétique de ces particules mono-domaines subit des fluctuations de son orientation mais s'oriente de préférence dans la direction du champ magnétique appliqué [Fig. I-1a]. Une telle orientation induit une aimantation non-nulle des ferrofluides en présence d'un champ magnétique. Cependant l'intensité du champ est très souvent insuffisante pour agréger les nanoparticules ou induire une séparation de phase sous l'effet des interactions dipolaires entre particules. Le ferrofluide « classique » (composé de particules de taille inférieure à 10 nm) se déplace ainsi comme un bloc entier (sans séparation de phase) dans la direction du gradient de champ appliqué et ne voit pas sa viscosité changer de manière significative en présence d'un champ magnétique. Le confinement des ferrofluides dans les zones de fort champ magnétique donne lieu à des applications techniques dans les domaines de l'étanchéité, de l'amortissement et de la lubrification. La possibilité de fonctionnalisation de nanoparticules d'oxyde de fer et leur faible toxicité rend les ferrofluides potentiellement attractifs pour les applications biomédicales (hyperthermie, transport et délivrance contrôlée de médicaments) et environnementales (purification de l'eau).

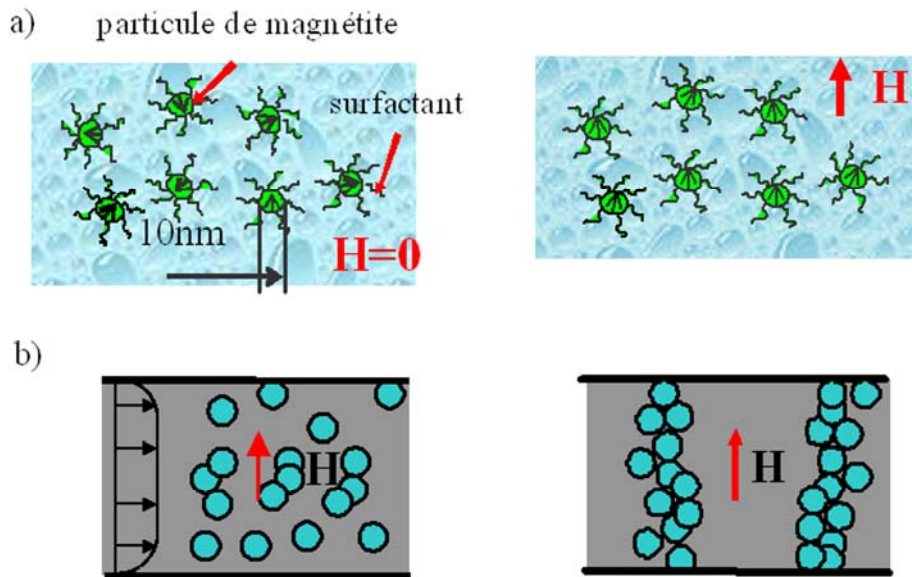


Fig. I-1. La différence entre le ferrofluide (a), qui ne s'agrége pas en présence d'un champ magnétique externe, et la suspension MR (b) dont les particules forment des agrégats bloquant l'écoulement et induisant une contrainte seuil importante

Quant aux suspensions MR, en présence d'un champ magnétique leurs particules acquièrent un moment magnétique, s'attirent sous l'effet de l'interaction dipolaire et forment des agrégats allongés dans la direction du champ [Fig. I-1b]. Si les agrégats percolent dans le canal d'écoulement, il faut appliquer une force (contrainte) seuil pour briser la structure percolée et induire l'écoulement [c.f. revue par Bossis et al. (2002)]. Les interactions entre particules ainsi que la robustesse des agrégats sont d'autant plus fortes que l'intensité du champ est plus élevée. Le seuil d'écoulement est ainsi fonction croissante de l'intensité du champ. Ceci constitue l'effet magnétorhéologique qui a trouvé des applications industrielles dans les domaines de l'amortissement contrôlable, de la lubrification active et du polissage des surfaces optiques. A la différence des ferrofluides « classiques », les suspensions MR subissent une séparation de phase et seule la phase solide (particules) se déplace dans la direction du gradient de champ. C'est pourquoi la plupart des applications des suspensions MR est limitée aux champs homogènes. Il faut ajouter qu'on peut aussi induire une séparation de phase dans des ferrofluides en augmentant la taille des nanoparticules au dessus de 15 nm. L'agrégation réversible du ferrofluide sous l'effet d'un champ appliqué est un fort handicap pour les applications techniques (lubrification, amortissement, étanchéité) mais plutôt un effet désirable pour la séparation magnétique utilisée dans le domaine biomédical ou pour la purification de l'eau, comme on le verra dans le Chapitre IV.

Mes recherches ont porté davantage sur les aspects fondamentaux du comportement des fluides magnétiques en ayant toujours en vue des applications industrielles. Je résumerai les résultats obtenus pendant ma thèse de doctorat, mon post-doctorat et mon activité en tant qu'ATER dans les trois Sections suivantes, I-2 – I-4. Par la suite, dans la Section I-5, je détaillerai le plan du manuscrit en décrivant brièvement les Chapitres suivants. Dans ces

Chapitres II – IV, je mettrai l'accent sur les résultats obtenus depuis mon recrutement en poste de Maître de Conférences en 2006.

I-2. Période doctorale (déc. 1999- déc. 2003): Phénomènes de surface libre et rhéologie des fluides magnétiques dans des capillaires et des milieux poreux

J'ai réalisé ma thèse de doctorat à l'Université Technique National du Belarus en collaboration avec le groupe de G. Bossis au Laboratoire de Physique de la Matière Condensée (LPMC) à l'Université de Nice- Sophia Antipolis (UNS). L'issue générale de ce travail était une réalisation d'écoulements contrôlés par un champ magnétique appliqué qui modifiait le comportement de la surface libre et les propriétés viscoélastiques des fluides magnétiques (ferrofluides et suspensions MR).

La première partie du travail a concerné l'effet du champ magnétique sur le comportement de la surface libre (ménisque) des ferrofluides dans des capillaires cylindriques. Tout d'abord, on a développé un dispositif expérimental permettant de visualiser l'évolution de la forme du ménisque en présence d'un champ magnétique homogène externe. L'originalité de ce dispositif consistait en la minimisation des effets parasites des champs démagnétisant ce qui nous a permis de mesurer de manière fiable le saut de pression sur le ménisque en fonction de l'intensité du champ appliqué, ces mesures étant couplées à la visualisation de la forme du ménisque. Par la suite on a développé un modèle théorique basé sur le bilan de pressions sur la surface libre du ferrofluide et permettant de reproduire correctement la forme du ménisque ainsi que le saut de pression mesuré. Finalement nous avons mesuré la hauteur de montée d'un ferrofluide dans un capillaire vertical et caractérisé la dynamique d'imbibition.

L'ensemble de ces mesures et la modélisation nous a permis de tirer les conclusions suivantes : 1). L'effet du champ magnétique sur le comportement du ménisque est entièrement régi par un seul nombre sans dimension, $S_M = \mu_0 M^2 R / (2\gamma)$, représentant le rapport du saut de pression magnétique sur le saut de pression capillaire, avec $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ H/m – la perméabilité magnétique du vide, M – l'aimantation du ferrofluide, R – le rayon du capillaire et γ - le coefficient de tension superficielle. 2). Le champ magnétique longitudinal favorise l'allongement du ménisque le long de l'axe du capillaire, la forme du ménisque évoluant d'une demi-sphère à un cône lorsque l'intensité du champ augmente. 3). Lors d'une augmentation du champ (le paramètre S_M croissant) le saut de pression total (la somme des sauts capillaire et magnétique) augmente, passe par un maximum, puis diminue jusqu'à la moitié de sa valeur initiale en absence de champ [Bashtovoi et al. (2002)]. 4). Cependant la hauteur d'ascension capillaire est régie davantage par un champ démagnétisant induit au sein du ferrofluide à cause de la réfraction des lignes de champ sur les surfaces du ferrofluide. Cette hauteur et, par conséquent, la dynamique d'imbibition dépendent beaucoup de la géométrie du conteneur dans lequel est introduit le capillaire ; pour une certaine géométrie il

a été possible de baisser le niveau d'ascension capillaire jusqu'à zéro, le phénomène ayant été prédit théoriquement [Bashtovoi et al. (2005)].

La seconde partie a porté sur la rhéologie et les écoulements des suspensions MR à travers les canaux et les poreux. Dans ces expériences, des écoulements stationnaires ont été réalisés par l'intermédiaire du mouvement d'un piston imposant un débit constant ; le champ magnétique externe a été appliqué sous différents angles, α , par rapport à l'écoulement, variant de 0 à 90°. Les courbes « pression-débit » ont été mesurées en fonction de l'intensité H_0 et de l'orientation du champ appliqué. Ces courbes ont été par la suite converties en relations « contrainte - taux de cisaillement », $\sigma = f(\dot{\gamma})$, appelées courbes d'écoulement. Nous avons constaté un comportement rhéologique de Bingham, $\sigma = \sigma_Y + \eta\dot{\gamma}$, avec la contrainte seuil σ_Y - fonction croissante de l'intensité du champ et de l'angle α ; la viscosité plastique η n'a montré qu'une faible dépendance en champ. L'amplification de l'effet magnétorhéologique avec l'augmentation progressif de l'angle α a été interprétée par une variation de l'angle d'inclinaison des agrégats de particules par rapport à l'écoulement ; cet angle variait de 0° (dans le champ longitudinal) jusqu'à un angle maximal $\theta_m < 90^\circ$ (dans le champ transversal), donné par l'équilibre de couples magnétique et hydrodynamique exercés sur les agrégats. L'écoulement à travers un milieu poreux emprunte des chemins sinueux dont l'orientation varie de manière stochastique le long du poreux. Nous avons montré expérimentalement que l'effet magnétorhéologique dans le milieu poreux soumis à un champ magnétique longitudinal s'amplifie avec l'augmentation de la tortuosité du poreux lorsque l'orientation des écoulements locaux devient de plus en plus isotrope.

Afin de mieux comprendre l'effet de l'orientation du champ sur la rhéologie des suspensions MR, nous avons développé un modèle à trois échelles : d'abord les paramètres de la microstructure (taille et orientation des agrégats) ont été déterminés à l'échelle d'un agrégat à partir du bilan des forces et des couples exercés sur les agrégats [Kuzhir et al. (2003-a)] ; ensuite, les profils de vitesse et les caractéristiques « pression-débit » ont été simulés à l'échelle d'un capillaire cylindrique par intégration de l'équation de mouvement avec une loi rhéologique locale déterminée auparavant à l'échelle microscopique [Kuzhir et al. (2003-b)] ; finalement, un modèle de capillaires tortueux a été adopté pour représenter le milieu poreux, et les propriétés rhéologiques ont été moyennées sur toutes les orientations des capillaires en fonction de la tortuosité du poreux [Kuzhir et al. (2003-c)]. La théorie a donné un accord satisfaisant avec les mesures expérimentales des propriétés macroscopiques (courbes pression-débit, contrainte seuil) sans pour autant utiliser de paramètres ajustables.

I-3. Période postdoctorale (CNES/LPMC, déc. 2003 - août 2005) : Développement d'un palier à ferrofluide pour une application spatiale

Un palier dans le domaine de la lubrification est un dispositif mécanique servant à séparer une partie tournante (rotor) d'une partie immobile (stator). A la différence des roulements à billes, dans le palier à fluide les deux parties sont séparées l'une de l'autre par

une pellicule d'huile qui évite le contact solide entre rotor et stator grâce à une forte pression générée dans la pellicule lors de la rotation de l'arbre. L'objectif principal de mon travail postdoctoral était la conception d'un prototype d'un volant d'inertie muni d'un palier à ferrofluide. Les volants d'inertie servent à réorienter le microsatellite par conservation du moment angulaire de l'ensemble « microsatellite + trois volants », les trois déplacements angulaires étant contrôlés par la vitesse de rotation des volants. La haute précision d'orientation du satellite (influençant directement la qualité de la télécommunication) nécessite de diminuer au maximum toute source de vibrations parasites liées à la rotation des volants d'inertie. Le remplacement d'un roulement à billes par un palier à fluide permet de diminuer considérablement le niveau de vibration. De plus, l'utilisation d'un lubrifiant magnétisable (ferrofluide) devrait permettre de le confiner au sein du palier par des aimants permanents et ainsi d'éviter l'usage de joints d'étanchéité solides (ayant un temps de vie limité dans les conditions spatiales) où d'éliminer les fuites du lubrifiant propres aux paliers munis de joints capillaires.

La conception du système a été réalisée en plusieurs étapes. Tout d'abord, en collaboration avec L. Suloeva de mon université d'origine biélorusse, nous avons développé un lubrifiant ferrofluide spécifique répondant aux critères sévères d'environnement spatial. Ce ferrofluide est composé de nanoparticules de magnétite (diamètre moyen de 8 nm) dispersées dans l'huile fluorée Fomblin Z de basse tension de vapeur (10^{-9} – 10^{-8} mTorr à la température de 20°C) et stabilisées par un tensioactif fluoré amphiphile spécialement synthétisé pour avoir une bonne affinité avec les particules et l'huile. Parallèlement à cette tâche, nous avons conduit des simulations numériques de profils de pression dans le film lubrifiant par la résolution de l'équation de lubrification (méthode des éléments finis, logiciel FreeFEM++) pour en déduire les caractéristiques statiques (efforts statiques, couple de frottement, puissance dissipée) et dynamiques (fréquences propres du palier, trajectoire du mouvement de battement de l'arbre, vitesse angulaire du seuil d'apparition d'instabilité de battement de l'arbre) du palier à concevoir. L'étude de ces caractéristiques nous a permis de dimensionner le palier en fonction des critères imposés dans le cahier des charges et d'optimiser sa géométrie (déterminer la taille du gap, la géométrie des rainures axiales à usiner sur l'arbre). De plus, nous avons soigneusement modélisé le comportement de la surface libre du lubrifiant ferrofluide, ce qui nous a permis par la suite de concevoir un palier avec une bonne étanchéité. En particulier, les simulations ont montré que le gradient de champ magnétique permettait d'aplatir la surface libre du ferrofluide et d'augmenter la pression dans le film du lubrifiant ferrofluide évitant la cavitation à des vitesses angulaires modérées [Fig. I-2, Kuzhir (2008)].

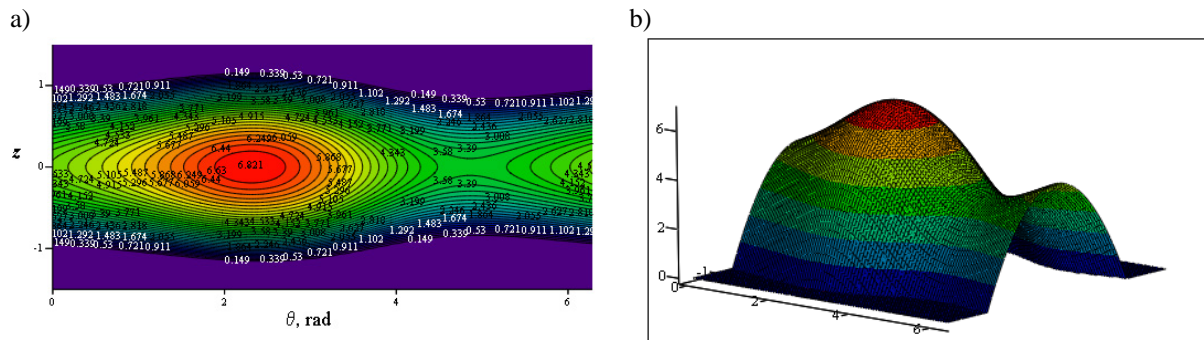


Fig. I-2. Distribution de la pression dans le film du lubrifiant ferrofluide ayant une surface libre soumise à un gradient d'un champ magnétique. Les lignes isobares sont présentées sur la figure (a), la distribution en deux dimensions – sur la figure (b). Selon l'approximation de la lubrification, la variation de la pression sur l'épaisseur du gap entre l'arbre et l'alésage du palier est négligée ; le film du lubrifiant est « enroulée » sur le plan θ - z avec θ étant la coordonnée polaire et z – la coordonnée axiale.

Nous avons par la suite passé à l'étape de la conception mécanique (logiciels AutoCAD, CATIA) d'un volant d'inertie munie d'un moteur électrique sans balais (dite « brushless ») et d'un palier à ferrofluide. Deux designs ont été retenus ayant une précision différente par rapport à l'équilibrage mécanique. Nous avons également conçu des bancs d'essais munis des pièces d'interface mécanique avec le volant d'inertie. Les deux prototypes avec ces bancs d'essais ont été réalisés par les sociétés de mécanique de précision ECAM (Toulouse) et Issartel Industrie (Bayonne).

Le projet s'est terminé par une campagne d'essais mécaniques au sein du Centre National d'Etudes Spatiales (CNES), site de Toulouse. Le premier essai consistait à vérifier le bon remplissage du palier sous vide poussé de 10^{-6} mTorr réalisé à l'aide d'une pompe à vide ionique. Le second essai avait pour but la vérification de l'étanchéité des deux paliers réalisés. Le palier du "design" validé n'a montré aucune fuite dans la plage de vitesses angulaires testées 0 – 7000 tr/min. Le troisième essai consistait à mesurer le couple de frottement en fonction de la vitesse de rotation de l'arbre. Les résultats de ces mesures étaient en accord avec les simulations numériques et le niveau de couple de frottement ($C < 6$ mN·m) respectait les consignes du cahier des charges. L'essai final concernait les mesures de niveaux de micro-vibrations générées par la rotation du volant d'inertie. Nous avons constaté un niveau de vibration négligeable pour une vitesse de rotation du volant inférieure à 2500 tr/min et une forte amplification de vibrations au-delà de cette vitesse due aux développements du régime chaotique lié aux balourds de l'arbre; le seuil d'apparition de l'instabilité était donc surestimé par les simulations numériques. Cependant ce dernier essai nous a permis de revoir le "design" et les dimensions du palier pour de futurs développements.

I-4. Période ATER (UNS/LPMC, sept. 2005-août 2006) : Synthèse et caractérisation de fibres magnétiques

Les fibres magnétiques sont considérées comme ayant un bon potentiel d'applications magnétorhéologiques. Elles possèdent une forme anisotrope favorisant un contrôle plus aisé

de la viscoélasticité des suspensions et ont une réponse magnétique plus importante par rapport aux particules magnétiques sphériques. Cependant les fibres magnétiques existantes dans le marché ne répondent pas aux critères relatifs aux suspensions MR : soit elles sont très browniennes et ne permettent pas d'obtenir un grand effet MR, soit elles ont une forte rémanence magnétique ce qui donne une viscosité trop élevée en absence de champ magnétique. Le milieu des années 2000 a été marqué par une recherche intensive sur la fabrication et la caractérisation des fibres magnétiques appropriées à la magnétorhéologie [c.f. revue par Bell et al. (2014)].

Mon projet de recherche du poste ATER portait sur la synthèse et la rhéologie de suspensions d'agrégats allongés formés de particules de fer carbonyle sphériques reliées de manière rigide entre elles par polymérisation [Fig. I-3a]. Cette synthèse a été réalisée en collaboration étroite avec Dr. G. Vertelov de « Moscow State University » en Russie. La réaction de polymérisation par éthylène glycol méthacrylate phosphate (EGMP) a été conduite en présence d'un champ magnétique tournant. Ce champ formait des agrégats allongés qui tournaient avec le champ et la longueur des agrégats était contrôlée par la fréquence ω ou l'amplitude H du champ. A cause des forces hydrodynamiques destructives, la longueur des agrégats diminuait lorsque la fréquence du champ augmentait ou son amplitude diminuait en accord avec la loi d'échelle suivante : $L \propto (\mu_0 H^2 / \eta \omega)^{1/2}$, avec η - la viscosité de la solution polymère [Fig. I-3b, López-López et al. (2007)].

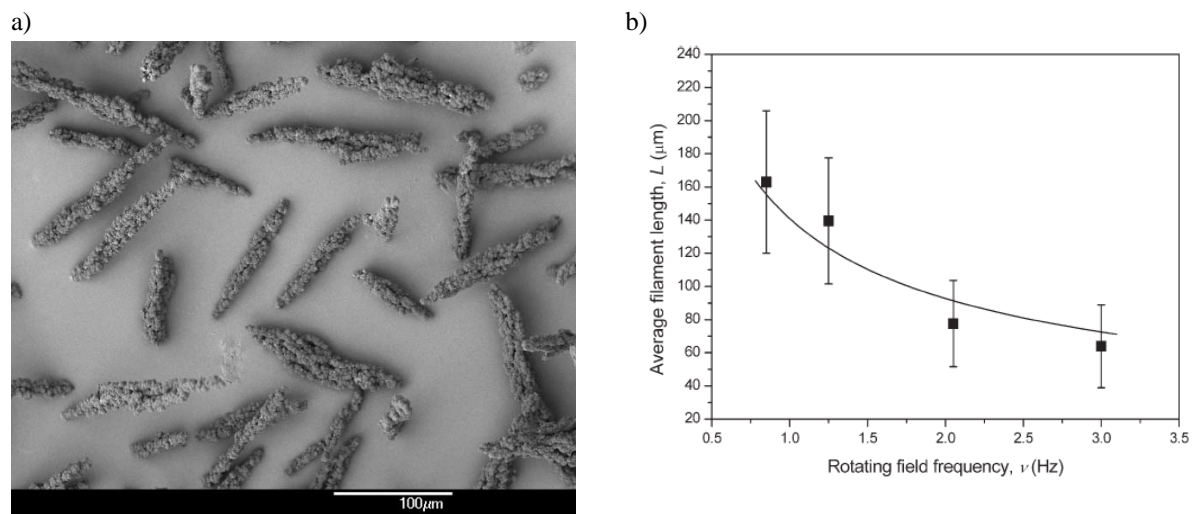


Fig. I-3. Photographie en microscopie électronique à balayage des agrégats polymérisés synthétisés en présence d'un champ magnétique tournant (a). Les dépendances expérimentale (points) et théorique (ligne continue) de la longueur moyenne des agrégats synthétisés en fonction de la fréquence du champ appliqué (b).

La morphologie, la robustesse et une faible rémanence magnétique de ces agrégats étaient convenables pour des applications magnétorhéologiques. Cependant ces agrégats avaient une fraction volumique relativement faible de matière magnétique (autour de 30%) et donnait par conséquent un effet MR comparable à celui des particules sphériques ce qui faisait perdre les avantages de la forme anisotrope des agrégats. Malgré cela, les agrégats polymérisés ont montré un meilleur comportement dans l'écoulement de « squeeze » oscillatoire. A la différence de la suspension de particules sphériques, la suspension des

agrégats ne se décollait pas des parois et transmettait beaucoup mieux la force entre les deux parois [Kuzhir et al. (2008-a,b)]. De ce fait l'utilisation des agrégats polymérisés est plus avantageux dans des dispositifs MR telle que les amortisseurs de type « squeeze-film ». La recherche de nouveaux types de fibres magnétiques ayant de meilleures réponses magnétique et rhéologique a continué après mon recrutement en poste de MCF à l'UNS. Cette recherche sera détaillée dans le Chapitre II.

I-5. Période MCF (UNS/LPMC, sept. 2006 – jusqu'à présent) : Suspensions magnétiques : la rhéologie et la séparation. Organisation du manuscrit

La rhéologie de la suspension de fibres magnétiques est devenue le thème central pour mes activités durant les premières quatre années après le recrutement. Il est devenu clair qu'en général les agrégats polymérisés ne pouvaient pas donner une réponse MR satisfaisante et qu'il fallait rechercher une autre méthode de synthèse permettant de fabriquer des fibres entièrement composées d'un matériau magnétique. La nouvelle méthode de synthèse, ainsi que la rhéologie en cisaillement continu et oscillatoire sont exposées en détails dans le Chapitre II. Dans ce chapitre nous découvrirons une amplification importante de la contrainte seuil des suspensions de fibres et l'interpréterons en termes de la friction solide entre les fibres et de leur moment dipolaire plus élevé par rapport à celui des sphères magnétiques.

Dans le Chapitre III nous reviendrons à la rhéologie des suspensions de particules magnétiques sphériques et aborderons les questions ouvertes de la magnétorhéologie. Nous commencerons par l'étude de la déformation élastique de la structure MR confinée entre deux plans et soumise à un champ magnétique perpendiculaire aux plans. En développant un modèle microstructurale réaliste, nous confirmerons le rôle important de la rupture des contacts entre les particules sur la contrainte de cisaillement et relierons les deux approches théoriques existantes – microscopique et macroscopique – restant jusqu'à présent assez déconnectées. Ensuite nous étudierons le cisaillement continu de la suspension MR à bas taux de cisaillement (ou l'écoulement de Poiseuille à basse vitesse) et découvrirons une instabilité « stick-slip » d'origine magnétique. Nous interpréterons ce comportement par une destruction/reconstitution périodique des structures MR soumises au cisaillement et au champ magnétique. En régime de cisaillement stationnaire et toujours dans le champ magnétique perpendiculaire aux parois, nous étudierons l'évolution des contraintes normales en fonction du taux de cisaillement et établirons les mécanismes responsables d'apparition de ces dernières. Finalement nous nous placerons dans les configurations peu exploitées où le champ magnétique externe est orienté parallèlement soit à la vitesse, soit à la vorticité du fluide. Au premier regard on s'attendrait à un faible effet du champ magnétique sur la viscosité du fluide MR dans ces configurations. Cependant nous montreront un effet MR presque autant fort que celui dans la configuration classique où le champ magnétique est parallèle au gradient de vitesse et perpendiculaire aux parois du canal. Nous proposeront une explication basée sur une idée de la diffusion rotationnelle des agrégats de particules magnétiques induite par des interactions magnétiques entre les agrégats.

L'étude de la séparation de nanoparticules magnétiques, menée pendant les trois dernières années dans le cadre de la thèse de C. Magnet (que j'encadrais), a marqué une différence significative par rapport à mes activités précédentes. Dans le Chapitre IV nous décrirons les mécanismes fondamentaux de ce processus en vue de l'application à la purification de l'eau. Nous mettrons l'accent particulier sur la transition de phase colloïdale de type « gaz-liquide » induite par le champ magnétique appliqué, ainsi que sur son rôle sur l'efficacité de capture de particules submicroniques.

Enfin, nous présenterons les conclusions générales, et tracerons les perspectives pour des futures études.

CHAPITRE II. RHEOLOGIE DE SUSPENSIONS DE FIBRES MAGNETIQUES

Comme l'on a déjà mentionné dans le Chapitre I, l'une des solutions permettant d'amplifier l'effet magnétorhéologique consiste en l'utilisation de particules magnétisables sous forme de fibres au lieu de particules sphériques [Bell et al. (2007), López-López et al. (2007), de Vicente (2009)]. Les nouveaux fluides MR basés sur les micro- et nano-fibres magnétiques ont été développés durant la dernière décennie par des techniques différentes, telles que l'électrodéposition de fer dans des membranes d'alumine [Bell et al. (2007, 2008)], la précipitation chimique d'un sel de fer suivie de vieillissement en présence d'un champ magnétique [Vereda et al. (2007), de Vicente et al. (2010)], la réduction des ions cobalt et nickel dans des polyols [López-López et al. (2007), Gómez-Ramírez et al. (2009)]. Les suspensions de fibres magnétiques ont montré une meilleure stabilité contre la sédimentation et développaient une contrainte seuil bien supérieure à celle des suspensions de particules sphériques au même champ magnétique et à la même fraction volumique de particules [de Vicente et al. (2009), Bell et al. (2008), Gómez-Ramírez et al. (2009), López-López et al. (2009), de Vicente et al. (2010), Bell et al. (2010), Gómez-Ramírez et al. (2011)]. Une telle amplification de l'effet magnétorhéologique dans les suspensions de fibres peut être expliquée en termes de friction solide [Vereda et al. (2009), Kuzhir et al. (2009)] et par une plus grande perméabilité magnétique de ces suspensions par rapport à la perméabilité des fluides MR conventionnels composés de particules sphériques [de Vicente et al. (2009), Gómez-Ramírez et al. (2011)]. Nous détaillons ces deux effets dans ce chapitre.

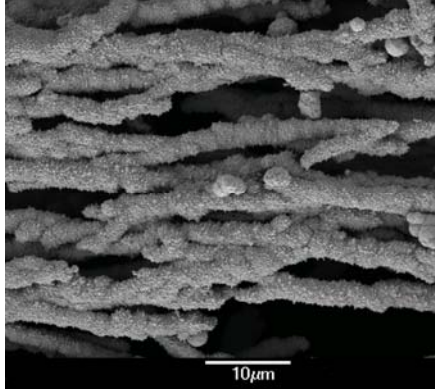
Ce chapitre est organisé de la manière suivante. Dans la Section II-1, nous caractériserons les fibres magnétiques synthétisées et décrirons la microstructure des suspensions de fibres. Dans les Sections II-2 et II-3, nous inspecterons les effets de la friction solide entre les fibres et des interactions hydrodynamiques sur la rhéologie des suspensions. Dans la Section II-4, nous étudierons la réponse viscoélastique de la suspension de fibre soumise au cisaillement oscillatoire.

II-1. Synthèse, caractérisation et microstructure

La méthode de synthèse des fibres magnétiques a été proposée par notre collaborateur M.T. López-López de l'université de Grenade en Espagne. Il s'agit de la réduction des ions cobalt dans un polyol liquide – mélange d'éthylène-glycol avec du diéthylène-glycol porté à l'ébullition. La synthèse se fait en présence d'un champ magnétique externe favorisant l'apparition de particules de forme fortement anisotrope [cf. Fig. II-1a], entièrement composées du cobalt – le matériau hautement magnétisable, et ayant une forte aimantation de saturation (environ $1,3 \cdot 10^6$ A/m) mais une rémanence magnétique relativement faible (inférieure à $5 \cdot 10^4$ A/m) [López-López et al. (2007)]. De plus, les fibres étaient de taille

supérieure au micron (longueur $60 \pm 24 \mu\text{m}$ et diamètre $4,8 \pm 1,9 \mu\text{m}$), donc non-browniennes. L'ensemble de ces propriétés a été considéré satisfaisant pour des applications magnétorhéologiques.

a)



b)

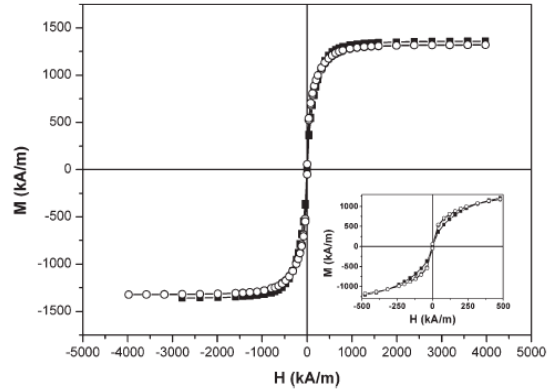


Fig. II-1. Photographie en microscopie électronique à balayage des fibres de cobalt synthétisées par la méthode polyol (a). Courbes d'aimantation des particules de cobalt à 20°C (b) : les carrés pleins – fibres, les cercles vides – sphères.

Dans le but de comparaison, nous avons synthétisé les particules de cobalt sphériques en utilisant la même méthode polyol mais en absence de champ magnétique externe. Les sphères avaient un diamètre moyen de $1,34 \pm 0,40 \mu\text{m}$. Les deux types de particules avaient essentiellement les mêmes propriétés magnétiques indépendamment de leur morphologie, comme on peut le constater en comparant leurs courbes d'aimantation présentées sur la figure II-1b.

Il est clair que la réponse rhéologique des suspensions de fibres magnétiques dépend de la microstructure développée sous champ magnétique appliqué. Les clichés des structures planaires de la suspension diluée de fibres de cobalt (fraction volumique de 0,1%vol.) confinée entre les deux lames de verre (la distance entre les lames est de 0,15 mm) sont montrés sur la figure II-2. En l'absence de champ magnétique, les fibres forment un réseau enchevêtré avec une orientation de fibres approximativement isotrope [Fig. II-2a]. Les fibres individuelles sont agrégées à cause de leur aimantation rémanente ($M_r = 53 \text{ kA/m}$), des interactions de van der Waals ou de la cohésion mécanique entre leurs surfaces rugueuses. Cette cohésion est probablement due à la friction solide entre les fibres et pourrait être la cause importante de la floculation, comme c'est le cas pour des suspensions de fibres non-magnétiques [Schmid et al. (2000) ; Switzer and Klingenberg (2004)].

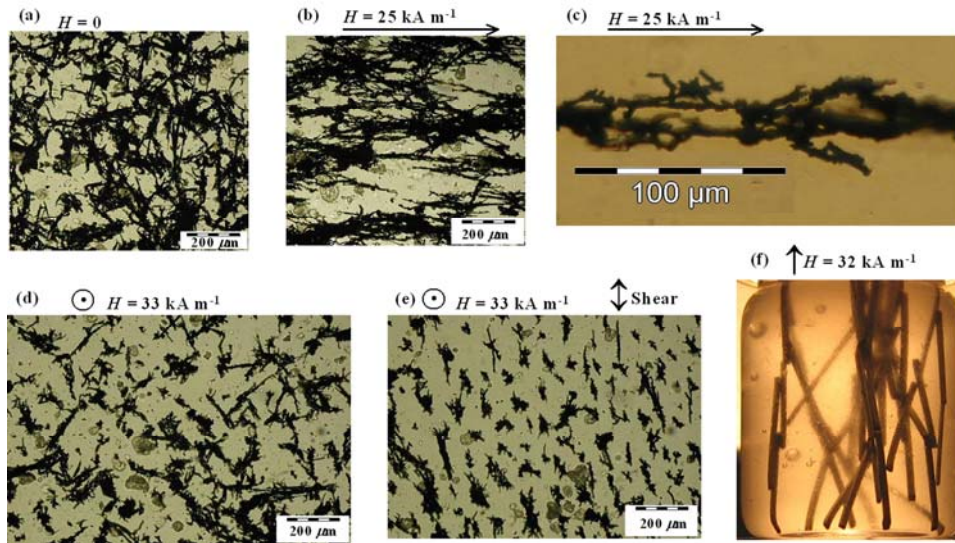


Fig. II-2. Photos de la microscopie optique des suspensions diluées de fibres de cobalt (fraction volumique 0.1%) confinées entre deux lames de verre (le gap est de 0.15 mm) en absence de champ magnétique (a), en présence d'un champ magnétique parallèle aux lames de verre (b-c), en présence d'un champ magnétique normal aux deux lames de verre (d-e) : suspension non cisillée (d) et suspension cisillée (e). Dans le but d'une meilleure visualisation des contacts entre fibres, une photo d'une structure tridimensionnelle d'une suspension modèle composée de tiges d'acier (de longueur 15 mm et de diamètre 1 mm) est présentée sur la figure (f)

Lorsqu'on applique un champ magnétique parallèle aux lames de verre, le réseau de fibres se déforme et s'aligne approximativement dans la direction du champ [Fig. II-2b]. Le réseau reste enchevêtré et il n'y a pas d'alignement parfait avec le champ. Ceci peut être expliqué par la friction solide entre les fibres empêchant leur mouvement et ne leur permettant pas de s'aligner avec le champ. Par conséquent, la structure observée n'est pas en équilibre thermodynamique. Une image agrandie du réseau de fibres en présence d'un champ magnétique est présentée sur la figure II-2c. On remarque que les fibres sont assez polydisperses et ont une surface irrégulière et rugueuse. Elles sont liées l'une à l'autre soit par leurs extrémités soit par leurs faces latérales. Dans ce dernier cas, elles ont un contact linéaire (elles sont parallèles l'une à l'autre) ou ponctuel (elles se croisent à un certain angle). Il paraît que tout type de contact est équiprobable.

Lorsqu'on applique un champ magnétique normal aux lames de verre, les fibres essaient de s'aligner dans le plan vertical, perpendiculairement aux lames de verre [Fig. II-2d]. Pourtant, certains agrégats de fibres sont très grands, leur mouvement est limité par les lames de verre, et elles n'arrivent pas à s'aligner avec le champ. La structure observée dans le champ perpendiculaire est assez différente de la structure colonnaire propre aux suspensions des particules magnétiques sphériques [Bossis et al. (2002)]. Lorsqu'on cisaille la suspension de fibres (on déplace horizontalement la lame de verre supérieure) en présence d'un champ magnétique verticale, les agrégats de fibres s'orientent davantage dans la direction du cisaillement [Fig. II-2e]. L'ensemble de ces observations permet de conclure que les fibres s'agrègent sous l'effet d'un champ appliqué, ces agrégats percolent le canal et s'inclinent dans la direction du cisaillement.

L'existence de différents types de contact entre les fibres [Figs. II-2c,f] est un point essentiel pour la modélisation théorique de la rhéologie des suspensions de fibres. Ce modèle est développé dans la Section II-2 où nous considérons une déformation élastique du réseau de fibres et en déduisons la contrainte seuil statique de la suspension. La théorie et les expériences révèlent une réponse MR plus élevée des suspensions de fibres par rapport à celles de particules sphériques ; nous expliquons cet effet par la friction solide entre les fibres.

II-2. Déformation élastique: friction entre particules et contrainte seuil statique

Considérons une suspension de fibres magnétiques identiques confinée entre deux plans infinis. La distance entre ces plans est supposée être très grande devant la longueur des fibres. Lorsqu'on applique un champ magnétique perpendiculaire aux plans, les fibres s'attirent et forment un réseau anisotrope. Les détails précis de ce réseau ne peuvent être prédits que par simulation à l'échelle particulaire. Pour avoir un premier aperçu de la rhéologie des suspensions de fibres magnétiques, nous imposons de manière artificielle une structure stochastique quasi-planaire qui semble être assez proche de la structure observée dans les expériences [Fig. II-2]. Plus précisément, nous supposons que toutes les fibres se trouvent plus ou moins dans les plans de cisaillement. La suspension de fibres peut donc être présentée comme une série de feuillets parallèles au plan de cisaillement et contenant les fibres orientées aléatoirement au sein des feuillets, comme le montre le schéma de la figure II-3a. La suspension est cisailée par le déplacement du plan supérieur, ce cisaillement est caractérisé par l'angle Θ . Nous allons calculer la dépendance de la contrainte en déformation et nous allons en déduire la contrainte seuil statique en se basant sur les considérations suivantes :

1. On suppose que les fibres ne glissent pas sur les plans.
2. Les forces dipolaires magnétiques entre les fibres sont négligeables [d'après les estimations détaillées dans Kuzhir et al. (2009)] et les seules forces exercées sur les fibres sont les forces de contact.
3. La plupart de points de contact sont localisés sur la face latérale plutôt qu'aux extrémités des fibres.
4. La surface des fibres est rugueuse [cf. Fig. II-1a]. Lorsque la suspension est cisailée, toutes les fibres glissent l'une par rapport à l'autre et exercent des forces de friction sur les fibres voisines. En général la valeur de ces forces devrait dépendre d'un taux de cisaillement. Cependant, on s'attend à une lubrification limite (« boundary lubrication ») entre les surfaces rugueuses des fibres à bas taux de cisaillement considérés ici. Dans ce régime, les forces de friction sont souvent indépendantes de la vitesse [Persson (2000)] et suivent la loi de Coulomb, $f_\tau = \xi f_n$, avec ξ - le coefficient de friction, f_n et f_τ - les composantes normale et tangentielle de la force exercées par une fibre voisine sur la fibre donnée. Aux taux de cisaillement plus élevés, considérés en Section II-3, la rugosité de surface génère une force de

portance menant à la lubrification hydrodynamique (« hydrodynamic lubrication ») entre fibres proportionnelle au taux de cisaillement.

5. Les forces de contact entre les fibres appartenant à des feuilles différentes sont entièrement définies par les forces magnétiques entre particules. Comme on néglige ces dernières, les premières peuvent aussi être négligées. Nous supposons ainsi que la force normale f_n et la force de friction f_τ appartiennent au plan yz de cisaillement et que la force de friction est longitudinale par rapport à l'axe de la fibre.

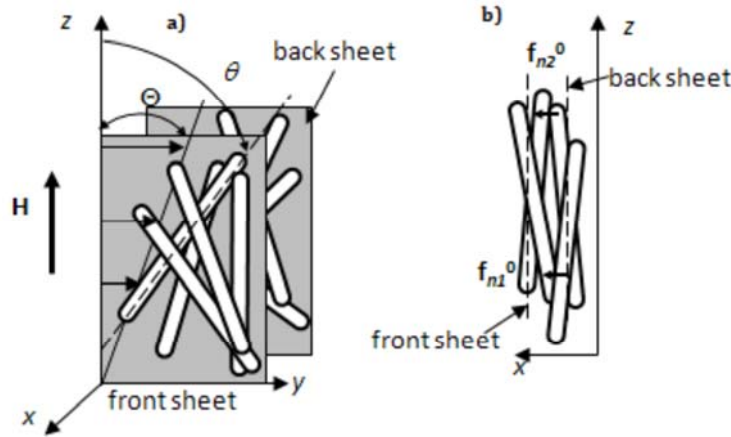


Fig. II-3. Géométrie de la structure quasi-planaire. Le réseau de fibres peut être décomposé en feuillets parallèles aux plans yz de cisaillement (a). La projection du réseau de fibres sur le plan xz (b).

Les contraintes mécaniques dans la suspension cisailée sont dues aux forces de contact entre les fibres et ces dernières sont déterminées par un bilan de couples. La projection des couples (appliqués à une fibre donnée) sur le plan yz de cisaillement a pour expression :

$$-T_m + \sum_{\text{contacts}} s f_n = 0, \quad (\text{II-1})$$

où s est une distance entre le centre de la fibre donnée et le point de contact; la sommation dans le second terme de l'Eq. (II-1) est effectuée sur tous les points de contact de la fibre donnée ; T_m est le couple magnétique exercé par le champ magnétique externe sur une fibre donnée ; l'expression pour ce couple est la suivante [Gómez-Ramírez et al. (2011)] :

$$T_m = \frac{1}{2} \mu_0 \frac{\chi_f^2 (1 - \Phi)}{2 + \chi_f (1 - \Phi)} V_f H^2 \sin 2\theta \quad (\text{II-2})$$

où H est le champ magnétique interne, Φ - la fraction volumique des fibres, θ - l'angle entre la fibre donnée et le champ magnétique [Fig. II-3a], $V_f = 2\pi a^2 l$ - le volume de la fibre, a et l - ses rayon et demi-longueur, χ_f - sa susceptibilité magnétique et $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ H/m - la perméabilité magnétique du vide.

Comme il n'y a pas d'écoulement important dans le régime de déformation élastique et quasi-statique, la seule contribution à la contrainte de la suspension est la contrainte particulaire. C'est une moyenne volumique des contraintes générées par chaque fibre. Dans notre cas particulier les forces exercées sur les fibres sont concentrées aux points de contact et l'expression pour la contrainte de cisaillement (composante yz du tenseur de contraintes) est donnée par Toll and Manson (1994) :

$$\sigma = \frac{1}{V} \sum_{\text{fibers}} \sum_{\text{contacts}} r_z f_y . \quad (\text{II-3})$$

Ici V est le volume total de la suspension, \mathbf{r} – le vecteur connectant le centre de la fibre avec le point de contact, $r_z = s \cos \theta$ – la projection du vecteur \mathbf{r} sur l'axe z , $f_y = f_n \cos \theta + f_\tau \sin \theta$ – la projection de la force de contact \mathbf{f} sur l'axe y (direction de cisaillement) ; la sommation s'effectue sur tous les points de contact et toutes les fibres de la suspension. En utilisant l'Eq. (II-1) et la relation $f_\tau = \xi f_n$, nous arrivons à l'expression suivante de la contrainte de cisaillement :

$$\sigma = \frac{1}{V} \sum_{\text{fibers}} \left(T_m \cos^2 \theta + \frac{1}{2} \xi T_m \sin 2\theta \right) \quad (\text{II-4})$$

Remplaçant le couple magnétique T_m par l'expression (II-2) et moyennant la contrainte sur toutes les orientations possibles des fibres, nous obtenons l'expression finale pour la contrainte de cisaillement :

$$\sigma = \underbrace{\frac{1}{2} \Phi \mu_0 H^2 \left\langle \frac{\chi_f^2 (1 - \Phi)}{2 + \chi_f (1 - \Phi)} \sin 2\theta \cos^2 \theta \right\rangle}_{\text{contribution venant du couple magnétique}} + \underbrace{\frac{1}{4} \xi \Phi \mu_0 H^2 \left\langle \frac{\chi_f^2 (1 - \Phi)}{2 + \chi_f (1 - \Phi)} \sin^2 2\theta \right\rangle}_{\text{contribution venant des forces de friction}} \quad (\text{II-5})$$

Il est important de remarquer que la contribution à la contrainte venant des forces de friction dépend fortement du champ magnétique appliqué [cf. second terme de l'Eq. (II-5)]. On l'explique facilement par le fait que la force de friction entre fibres est proportionnelle à la force normale de contact et cette dernière vient du couple magnétique exercé sur les fibres. Les fibres essayent de s'aligner avec le champ et poussent les fibres voisines avec une force proportionnelle au couple magnétique.

La moyenne angulaire dans l'Eq. (II-5) est calculée à l'aide d'une fonction de distribution angulaire $F(\theta)$ de la structure quasi-planaire : $\langle \dots \rangle = \int_{-\pi/2}^{\pi/2} F(\theta) (\dots) d\theta$. Nous supposons que l'orientation des fibres est fortement influencée par le cisaillement et que la fonction de distribution est gaussienne centrée sur l'angle de cisaillement Θ [Fig. II-3a] :

$$F(\theta) = \alpha_1 \exp[-\alpha_2 (\theta - \Theta)^2] \quad (\text{II-6})$$

Ici α_1 et α_2 sont les paramètres de la distribution. En l'absence de cisaillement la distribution de fibres est considérée comme étant isotrope dans le plan yz de cisaillement. Lorsqu'on augmente progressivement la déformation de cisaillement les fibres s'inclinent de plus en plus dans le sens de cisaillement et deviennent plus alignées. Nous supposons qu'à partir d'un angle seuil Θ_a , la structure devient complètement étirée et représente des chaînes de fibres qui font toutes l'angle Θ_a avec le champ magnétique. Une fonction simple $\alpha_2(\Theta)$ respectant les conditions ci-dessus et adoptée dans notre modèle est $\alpha_2 = \Theta / (\Theta_a - \Theta)$. Le premier coefficient, α_1 , est trouvé à l'aide de la condition de normalisation, $\int_{-\pi/2}^{\pi/2} F(\theta) d\theta = 1$, donnant $\alpha_1 = \left(\int_{-\pi/2}^{\pi/2} \exp[-\alpha_2(\theta - \Theta)^2] d\theta \right)^{-1}$. Finalement, l'angle seuil est posé égal à $\Theta_a = 60^\circ$ [cf. Kuzhir et al. (2009)].

La courbe contrainte-vs.-cisaillement obtenue par ce modèle est présentée sur la figure II-4, où elle est comparée avec les courbes correspondant aux autres modèles microstructuraux – modèles des structures colonnaires et en zigzag décrites en détail dans Kuzhir et al. (2009). Comme on le voit sur Fig. II-4, la relation “contrainte- cisaillement” pour une structure quasi-planaire possède un maximum local correspondant à la contrainte seuil statique. On observe ce maximum aux angles Θ proches de l'angle Θ_a de l'alignement complet de la structure. Notons que la courbe « contrainte-cisaillement » a un départ de la contrainte non-nulle à déformation nulle. Ceci provient de ce que nous avons supposé que toutes les fibres glissaient l'une sur l'autre à toutes les déformations appliquées en subissant une force de friction $f_\tau = \xi f_n$. En l'absence de cisaillement la force normale entre les fibres orientées aléatoirement n'est pas nulle conduisant à des forces de friction non-nulles. En réalité, si les fibres ne glissent pas, la force de friction entre elles prend une valeur dans la plage $-\xi f_n \leq f_\tau \leq \xi f_n$. Par conséquent, notre modèle est incapable de prédire la contrainte à petites déformations. C'est la raison pour laquelle nous avons représenté la partie initiale de la courbe « contrainte-cisaillement » par une ligne en pointillée [Fig. II-4].

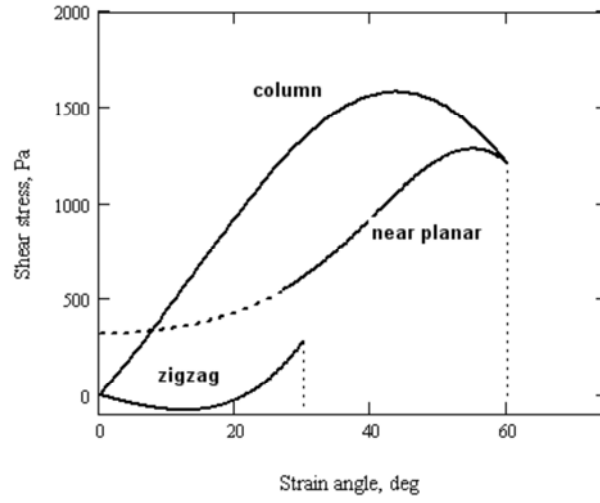


Fig. II-4. Courbes “contrainte-cisaillement” pour les structures colonnaires, en zigzag et stochastiques quasi-planaires de la suspension des fibres pour un champ magnétique $H_0 = 100$ kA/m, une fraction volumique $\Phi = 0.05$ et le coefficient de friction $\xi=1$.

Comparons maintenant les prédictions des modèles théoriques avec nos données expérimentales sur la contrainte seuil statique des suspensions de fibres. La figure II-5 montre la dépendance de la contrainte seuil en champ magnétique pour des quatre fractions volumiques, $\Phi = 0.01, 0.03, 0.05$ et 0.07 . Les cinq courbes dans chaque graphe correspondent aux trois modèles microstructuraux différents, le modèle de la structure quasi-planaire étant décrit ci-dessus. On voit que la structure colonnaire avec la friction entre fibre donne l'estimation la plus élevée de la contrainte seuil (courbe continue supérieure), tandis que la structure en zigzag – l'estimation la plus basse (courbe continue inférieure). Les points expérimentaux pour le champ $H_0 \geq 100$ kA/m se trouvent entre ces deux courbes. A des champs plus faibles, la contrainte seuil expérimentale est supérieure à celle donnée par l'estimation théorique la plus élevée. C'est probablement à cause de la valeur sous-estimée, $\chi_i=17,3$, de la susceptibilité magnétique initiale des fibres utilisée dans nos calculs.

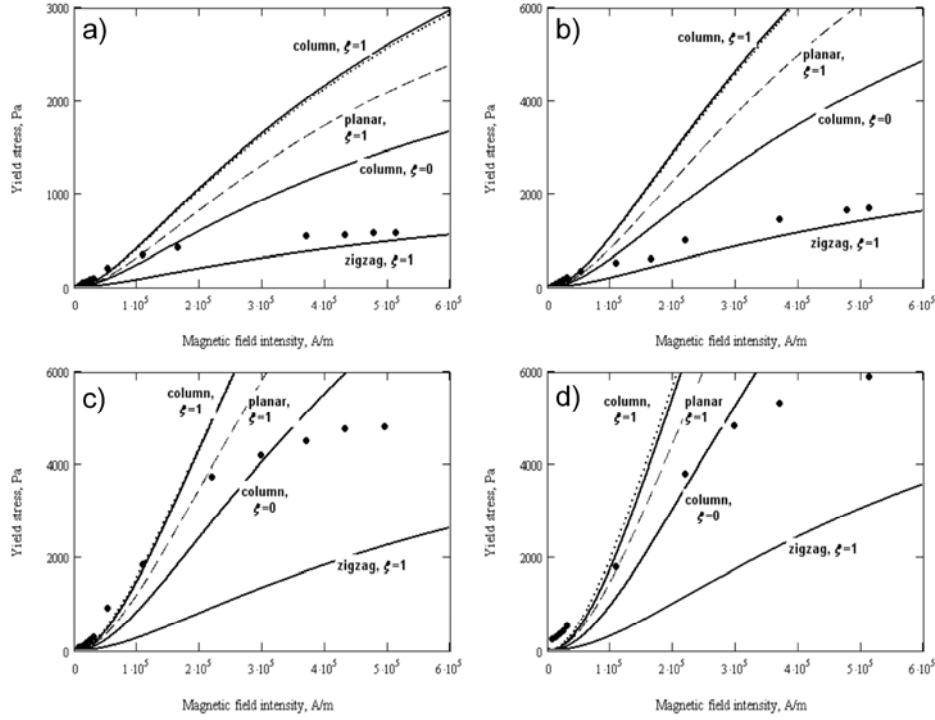


Fig. II-5. Contrainte seuil statique des suspensions de fibres en fonction de l'intensité du champ magnétique H_0 pour les fractions volumiques différentes : $\Phi = 0.01$ (a); $\Phi = 0.03$ (b); $\Phi = 0.05$ (c); et $\Phi = 0.07$ (d). Les courbes continues supérieures et médianes correspondent à la structure colonnaire avec respectivement $\xi = 1$ and $\xi = 0$; la courbe continue inférieure - à la structure en zigzag avec $\xi = 1$; la ligne en pointillé - à la structure stochastique quasi-planaire [Eq. (II-5)] avec $\xi = 1$; cercles : données expérimentales.

En comparant les différentes prédictions théoriques, nous voyons que la contrainte seuil statique de la structure colonnaire avec le coefficient de friction $\xi=1$ est approximativement deux fois supérieure à la contrainte seuil de la même structure sans friction. Analysant le modèle de la structure en zigzag (décrit en détail dans Kuzhir et al. (2009)), nous pouvons identifier deux raisons pour lesquelles ce modèle prédit la contrainte seuil la plus basse. Premièrement les chaînes en zigzag agissent comme des ressorts repoussant les plateaux du rhéomètre. Deuxièmement cette structure a une faible anisotropie par rapport à celle des structures colonnaires. Le modèle le plus réaliste – celui de la structure stochastique quasi-planaire donne une correspondance raisonnable avec les expériences à des fractions volumiques $\Phi = 0.05$ et 0.07 [Fig. II-5c-d]. Ce modèle prend en compte la friction entre fibres et l'alignement progressif du réseau des fibres avec la déformation croissante.

Analysons maintenant l'effet de la fraction volumique sur la contrainte seuil des suspensions de fibres. Tout d'abord, les interactions magnétiques entre les fibres voisines (prises en compte par la théorie de champ moyen de Maxwell-Garnett [cf. Berthier (1993)] et donnant un facteur $(1-\Phi)$ dans l'Eq. (II-5)) n'influencent pas considérablement la contrainte seuil. Les trois modèles inspectés donnent ainsi une dépendance presque linéaire de la contrainte seuil en fonction de la concentration Φ des fibres, dans la plage considérée $0.01 < \Phi < 0.07$. Cette linéarité vient de l'hypothèse postulant que la force de friction entre les

fibres est longitudinale et toujours égale à ξf_n . Dans ce cas, la somme $\sum_{\text{contacts}} r_z f_y$ dans l'Eq. (II-3) est simplement proportionnelle au couple magnétique exercé sur la fibre donnée indépendamment du nombre de contacts avec les fibres voisines. Par conséquent la contrainte seuil théorique est proportionnelle au nombre de fibres par unité de volume (donc à la concentration Φ) plutôt qu'au nombre total de contacts entre les fibres. Cette tendance linéaire contredit à loi de puissance trouvée expérimentalement [Lopez-Lopez et al. (2009)] : $\sigma_y \propto \Phi^{1.5}$. Dans la situation réelle d'une structure stochastique tridimensionnelle le terme frictionnel de la contrainte n'est pas obligatoirement proportionnel au couple magnétique et peut cacher une dépendance plus forte en concentration. C'est le cas des suspensions isotropes des fibres non-magnétiques pour lesquelles la contrainte est proportionnelle à la densité volumique des nombre de contacts donc au carré de la fraction volumique des fibres [Toll and Manson (1994), Servais et al. (1999)].

Notons finalement que nos expériences montrent que la contrainte seuil statique des suspensions de fibres de cobalt est approximativement trois fois supérieure à celle des suspensions de sphères de cobalt aux mêmes champ magnétique et fractions volumiques [Lopez-Lopez et al. (2009)]. Le modèle microstructural présenté dans cette section révèle l'importance de la friction dans les suspensions de fibres. Selon l'Eq. (II-5) la friction solide donne une contribution à la contrainte totale du même ordre de grandeur que la contribution venant du couple magnétique. A la différence des fibres, les forces de lubrification entre particules sphériques sont plus importantes et empêchent les contacts directs et la friction solide entre particules [Sundararakumar and Koch (1997)]. Il est clair qu'à cette condition, la réponse MR des suspensions de fibres doit être supérieure à celle des suspensions des sphères. Une autre raison possible pour l'effet MR plus prononcé dans les suspensions de fibres est une perméabilité magnétique plus élevée des suspensions de fibres. Nous étudions ce mécanisme dans la section suivante où nous considérons un cisaillement stationnaire de la suspension au-dessus du seuil d'écoulement.

II-3. Cisaillement stationnaire: interactions hydrodynamiques et contrainte seuil dynamique

Maintenant, au lieu de la déformation élastique au-dessous de la contrainte seuil, nous allons considérer l'écoulement de cisaillement stationnaire généré par un déplacement continu du plateau supérieur du rhéomètre avec une vitesse v . Par conséquent le taux de cisaillement est égal à $\dot{\gamma} = v/b$ avec b – le gap entre les deux plateaux. Le champ magnétique externe \mathbf{H}_0 est toujours perpendiculaire aux plans.

Afin de déterminer la loi rhéologique de la suspension de fibres sous le cisaillement stationnaire nous introduisons les hypothèses suivantes :

1. Les fibres ont une forme cylindrique avec une demi-longueur l et le rayon a . En présence d'un champ les fibres s'attirent et forment les agrégats cylindriques avec une demi-

longueur L et un rayon A . Nous supposons que les fibres dans les agrégats sont toutes alignées parallèlement l'une à l'autre et forment ainsi une liasse dense de fibres ayant une fraction volumique interne égale à $\Phi_a = \pi^2/12$ [Bideau et al. (1983)].

2. Nous supposons que les centres de masse des agrégats se déplacent de façon affine avec l'écoulement et que les agrégats ne tournent pas.

3. Nous prenons en compte l'interaction hydrodynamique entre les agrégats et le fluide suspensé qui se traduit par un couple hydrodynamique alignant les agrégats avec l'écoulement. Nous considérons aussi les interactions hydrodynamiques de longue portée entre les agrégats qui se manifestent par la perturbation du champ de vitesses autour d'un agrégat donné provoqué par les agrégats voisins. Ces interactions sont prises en compte dans le coefficient de friction hydrodynamique développé par Shaqfeh and Fredrickson (1995). Nous ne tenons pas compte des interactions hydrodynamiques de courte portée (lubrification), des collisions et des forces de contact (compressives et frictionnelles). De ce fait notre modèle est limitée au régime semi-dilué, $\Phi \ll A/L$, mais, comme on le verra par la suite, il assure une correspondance satisfaisante avec les expériences jusqu'à la fraction volumique $\Phi=5\%$ dans la plage expérimentale des rapports d'aspect $7 < L/A < 13$.

4. Le champ magnétique externe applique un couple aux agrégats essayant de les orienter dans sa direction. A l'équilibre mécanique le bilan des couples magnétique et hydrodynamique s'établit et définit l'angle d'équilibre θ_c d'orientation des agrégats par rapport au champ appliqué [Gómez-Ramírez et al. (2011)].

5. Sous l'action du cisaillement les agrégats sont soumis aux forces hydrodynamiques longitudinales. Ces forces cassent les agrégats dans leur point le plus faible – dans leur section transversale médiane. De l'autre côté, les forces magnétiques cohésives entre les fibres consolident les agrégats. La longueur d'équilibre des agrégats (ou plutôt leur rapport d'aspect L/A) est ainsi trouvée à partir du bilan de ces forces. Une approche similaire a été employée dans plusieurs modèles de suspensions MR classiques composées de particules sphériques [Shulman et al. (1986) ; Martin and Anderson (1996) ; Volkova et al. (2000)]. Dans notre cas nous prenons en compte des expressions plus rigoureuses pour la force magnétique inter-particulaire (tenant compte des effets de la saturation magnétique selon le modèle analytique de Ginder et al. (1996) ou le calcul numérique de Kuzhir et al. (2011)) et pour les forces et les contraintes hydrodynamiques (en utilisant la théorie de corps minces (« slender body ») de Batchelor (1970) avec des corrections appropriées [Shaqfeh and Fredrickson (1995)] pour les interactions hydrodynamiques de longue portée).

6. A bas taux de cisaillement ou à forts champs magnétiques les agrégats deviennent très longs et peuvent remplir le gap entre les deux plans (gap du rhéomètre). Dans ce cas, l'orientation des agrégats et la contrainte de cisaillement développé dans la suspension seront différentes de celles trouvées dans l'écoulement non limité par les parois. Nous supposons que les agrégats sont extensibles : lorsqu'ils sont inclinés à l'angle θ par rapport au champ magnétique, ils sont étirés et continuent à toucher les parois mais glissent sur les parois sans

friction solide ; leur longueur est égale à $L = b/2 \cos \theta$. En contrepartie, à haut taux de cisaillement ou bas champ magnétique, tous les agrégats devraient être détruits par le cisaillement. Dans ce cas la suspension est complètement désagrégée et composée des fibres isolées dont le rapport d'aspect l/a ne dépend plus du taux de cisaillement. En résumé, on s'attend à trois régimes distincts pour l'écoulement de cisaillement de la suspension de fibres en fonction du nombre de Mason Ma - rapport de la force hydrodynamique sur la force magnétique : (1) l'état agrégé avec les agrégats confiné à $Ma < Ma_c$; (2) l'état agrégé avec les agrégats libres à $Ma_c < Ma < Ma_d$; et (3) l'état désagrégé avec $Ma > Ma_d$, où les expressions pour les nombres de Mason critiques Ma_c et Ma_d sont données dans Gómez-Ramírez et al. (2011).

Afin de trouver la contrainte de cisaillement des suspensions dans le cas d'un écoulement de cisaillement stationnaire, nous utilisons l'expression déduite pour des suspensions de particules non-sphériques [Brenner (1974), Pokrovskiy (1978)] soumises à un couple externe (dans notre cas le couple magnétique T_m , cf. Eq. (II-2)) ; nous adaptons cette expression au cas des corps minces en présence des interactions hydrodynamiques à longue portée. En remplaçant l'angle d'orientation et le rapport d'aspect par des expressions appropriées [cf. Hypothèses (4) et (5)], nous arrivons aux expressions finales suivantes pour la contrainte de cisaillement dans les trois régimes considérés :

$$\begin{aligned} \sigma = \eta_0 \dot{\gamma} \left(1 + 2 \frac{\Phi}{\Phi_a} \right) + \frac{2}{3} \frac{\Phi}{\Phi_a} \eta_0 \dot{\gamma} \frac{[b/(2A_0 \cos^{3/2} \theta_c)]^2}{\ln \xi} \sin^2 \theta_c \cos^2 \theta_c + \\ + \Phi \mu_0 H^2 \frac{\chi_f^2 (1 - \Phi)}{2 + \chi_f (1 - \Phi)} \sin \theta_c \cos^3 \theta_c, \quad Ma < Ma_c \end{aligned} \quad (\text{II-7a})$$

$$\sigma = \eta_0 \dot{\gamma} \left(1 + 2 \frac{\Phi}{\Phi_a} \right) + \Phi \left(\sigma_m + \frac{\chi_f^2 (1 - \Phi)}{2 + \chi_f (1 - \Phi)} \mu_0 H^2 \right) \sin \theta_c \cos^3 \theta_c, \quad Ma_c \leq Ma \leq Ma_d \quad (\text{II-7b})$$

$$\begin{aligned} \sigma = \eta_0 \dot{\gamma} (1 + 2\Phi) + \frac{2}{3} \Phi \eta_0 \dot{\gamma} \frac{(l/a)^2}{\ln \xi} \sin^2 \theta_c \cos^2 \theta_c + \\ + \Phi \mu_0 H^2 \frac{\chi_f^2 (1 - \Phi)}{2 + \chi_f (1 - \Phi)} \sin \theta_c \cos^3 \theta_c, \quad Ma > Ma_d \end{aligned} \quad (\text{II-7c})$$

Ici η_0 est la viscosité du fluide suspendant; A_0 est le rayon initial des agrégats non-cisaillés trouvé par la minimisation de l'énergie ; ξ est la longueur adimensionnée d'écrantage hydrodynamique des agrégats – fonction de leur concentration, donnée par Shaqfeh and Fredrickson (1995) ; χ_f est la susceptibilité magnétique de la fibre isolée ; H est le champ magnétique interne dans la suspension ; σ_m est la force magnétique entre les fibres normalisée par la section transversale de la fibre. Les trois expressions (II-7) contiennent trois termes dont le premier correspond à la contribution du solvant à la contrainte totale, le second terme vient de la contrainte hydrodynamique longitudinale par rapport aux agrégats et le dernier est lié au couple magnétique exercé sur les agrégats.

Les dépendances théorique [Eq. II-7] et expérimentale de la contrainte de cisaillement en taux de cisaillement sont présentées sur la figure II-6 pour une suspension contenant 5%vol. de fibres.

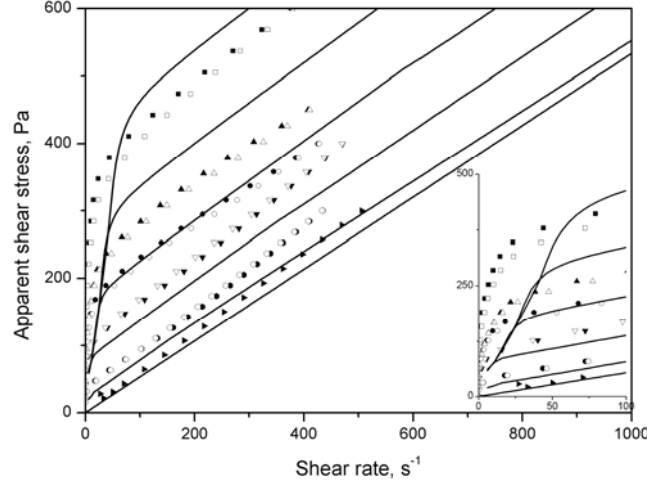


Fig. II-6. Courbes d'écoulement pour une suspension de fibres avec $\Phi=0.05$ en présence d'un champ magnétique. Les lignes correspondent à la théorie ; les symboles – données expérimentales obtenues par un rhéomètre à contrainte imposée. Les symboles pleins et ouverts correspondent respectivement à la contrainte croissante et décroissante. Les courbes théoriques et expérimentales sont tracées pour un champ magnétique H_0 d'intensité croissante du bas vers le haut de la figure et prenant les valeurs suivantes : 0 ; 6,11 ; 12,2 ; 18,3 ; 24,4 et 30,6 kA/m. L'insert montre les courbes d'écoulement à bas taux de cisaillement.

Notons qu'en théorie et dans les expériences les courbes d'écoulement ont deux sections droites avec deux pentes différentes, la section initiale ayant une pente plus grande. Considérons ces deux sections séparément.

La section initiale de la courbe d'écoulement correspond à l'état des agrégats confinés. Le rapport d'aspect est relativement grand et les agrégats s'étendent sur toute la largeur du gap. Ils induisent donc une forte résistance hydraulique à l'écoulement ce qui peut expliquer la raideur de la pente correspondant à une grande viscosité apparente à bas taux de cisaillement. La viscosité initiale théorique (la pente à l'origine des courbes d'écoulement) peut être facilement trouvée de l'équation II-7a avec une expression appropriée pour l'angle θ_c :

$$\eta_{\dot{\gamma} \rightarrow 0} \equiv (\tau / \dot{\gamma})_{\dot{\gamma} \rightarrow 0} = \eta_0 \left\{ 1 + \frac{\Phi}{\Phi_a} \left(2 + \frac{4}{3} \frac{[b/(2A_0)]^2}{\ln \xi} \right) \right\} \quad (\text{II-8})$$

Dans la limite des bas taux de cisaillement les pentes initiales de toutes les courbes théoriques ne dépendent pas l'intensité de champ magnétique mais dépendent du gap b du rhéomètre. Pour une suspension de fibres avec la fraction volumique de 5% la viscosité initiale prédite par Eq. II-8 est égale à $13\eta_0$, ce qui est 12 fois supérieure à la viscosité différentielle (pente finale) à haut taux de cisaillement. Comme on le voit sur l'insert de la figure II-6, notre modèle théorique sous-estime la viscosité initiale. Ceci vient probablement

de ce que nous avons négligé les interactions hydrodynamiques entre les agrégats et les parois.

La partie arrondie des courbes d'écoulement correspond à une transition du régime des agrégats confinés au régime des agrégats libres à nombre de Mason Ma_c . Notons que le taux de cisaillement augmente dans le gap du rhéomètre linéairement avec la distance radiale de zéro sur l'axe du rhéomètre à une valeur maximale $\dot{\gamma}_R$ sur le périmètre du disque. En fonction de la position dans le gap la zone des agrégats confinés peut coexister avec la zone des agrégats libres et la transition entre les deux régimes se passe continuellement avec le taux de cisaillement $\dot{\gamma}_R$ croissant ce qui explique une forme lisse de la zone de transition.

A partir du taux de cisaillement $\dot{\gamma} \approx 50 \text{ s}^{-1}$ les courbes expérimentales et théoriques deviennent linéaires et presque parallèles l'une à l'autre ce qui correspond à la loi rhéologique de Bingham, $\sigma = \sigma_Y + \eta \dot{\gamma}$, avec σ_Y étant la contrainte seuil dynamique et η - la viscosité plastique. La contrainte seuil dynamique est déterminée par extrapolation linéaire de la courbe d'écoulement sur le taux de cisaillement nul. Nous observons une correspondance quantitative raisonnable entre les courbes théoriques et expérimentales à $\dot{\gamma} > 50 \text{ s}^{-1}$ sans paramètres ajustables. Qualitativement notre théorie reproduit le comportement de Bingham observé expérimentalement à $\dot{\gamma} > 50 \text{ s}^{-1}$. La contrainte seuil théorique σ_Y contient un terme hydrodynamique proportionnel à $(L/A)^2 \eta_0 \dot{\gamma}$ et le terme magnétique indépendant de $\dot{\gamma}$. A cause des forces hydrodynamiques longitudinales, la longueur des agrégats est proportionnelle à $\dot{\gamma}^{-1/2}$. Par conséquent le terme hydrodynamique de la contrainte σ et donc la contrainte σ_Y elle-même ne dépendent pas du taux de cisaillement. Cette contrainte est ainsi assimilée à la contrainte seuil dynamique comme dans les théories traitant des suspensions MR classiques composées de particules sphériques [Shulman et al. (1986); Martin and Anderson (1996)]. Notons qu'on ne distingue le régime des fibres isolées du régime des agrégats libres ni sur les courbes d'écoulement expérimentales, ni sur les courbes théoriques. Ceci parce que la transition se passe aux taux de cisaillement (nombres de Mason Ma_d) relativement hauts lorsque le champ magnétique ne joue plus de rôle important sur la contrainte seuil.

Notons finalement que les courbes d'écoulement expérimentales ne montrent qu'une faible hystérésis ce qui peut signifier que les forces hydrodynamiques dominent sur les forces de friction solide, au moins dans le cas des suspensions semi-diluées et pour les nombres de Mason $Ma > 1$. L'hypothèse (3) sur l'absence des forces de contact et de friction semble ainsi être justifiée pour l'écoulement stationnaire avec les paramètres considérés.

Le paramètre le plus important caractérisant la réponse MR des suspensions MR dans l'écoulement stationnaire est la contrainte seuil dynamique. On obtient sa valeur théorique à partir de l'équation II-7b en y posant $\dot{\gamma} = 0$:

$$\sigma_Y = \Phi \left(\sigma_m + \frac{\chi_f^2 (1-\Phi)}{2 + \chi_f (1-\Phi)} \mu_0 H^2 \right) \sin \theta_c \cos^3 \theta_c \quad (\text{II-9})$$

Nous avons déduit une expression similaire pour la contrainte seuil de la suspension MR classique compose de particules sphériques [Gómez-Ramírez et al. (2011)]. Nous allons maintenant comparer la rhéologie des suspensions de fibres et de sphères magnétiques, toutes les deux faites du même matériau (cobalt) et à la même fraction volumique $\Phi=0.05$. Les dépendances de la contrainte seuil dynamique en fonction du champ magnétique sont montrées sur la figure II-7 pour les deux suspensions. La théorie et l'expérience montrent que la contrainte seuil dynamique des suspensions de fibres est deux à trois fois supérieure à celle de la suspension de sphères. Notons que les courbes d'aimantation des deux types de particules sont similaires [cf. Fig. II-1b] et que les deux espèces de particules sont non-Browniennes. La différence en contraintes seuil ne peut donc pas être expliquée par la différence de propriétés magnétiques, ni par mouvement Brownien. Cette différence provient du champ démagnétisant à l'intérieur des particules, ce champ dépendant fortement de la forme des particules. Plus précisément, l'aimantation M_a des agrégats de particules varie linéairement avec l'aimantation M_p de la particule isolée, et cette dernière est proportionnelle à l'intensité H_p du champ magnétique à l'intérieur de la particule : $M_a = \Phi_a M_p = \Phi_a \chi_p H_p$, avec χ_p – la susceptibilité magnétique de la particule. A cause de l'effet de forme, le champ magnétique H_p est plus petit à l'intérieur de la particule sphérique qu'à l'intérieur de la particule allongée. L'aimantation et la susceptibilité magnétique des agrégats composés de particules sphériques sont ainsi de plusieurs fois inférieures à celles des agrégats de fibres. Comme la contrainte seuil est une fonction croissante de la susceptibilité des agrégats, elle est plus élevée pour les suspensions de fibres.

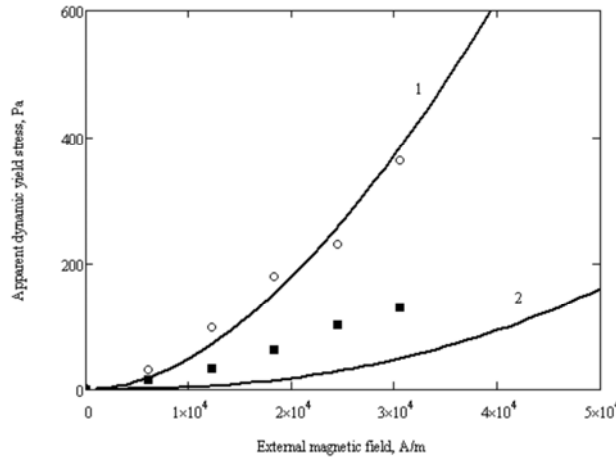


Fig. II-7. Contrainte seuil dynamique des suspensions de particules de cobalt en fonction de l'intensité d'un champ magnétique externe, H_0 . Cercles – expériences pour des suspensions de fibres ; carrés – expériences sur les suspensions de sphères ; courbes « 1 » et « 2 » - théorie pour des suspensions de fibre et de sphères, respectivement. La fraction volumique est de $\Phi=0.05$ pour les deux suspensions

En inspectant la figure II-7, on constate que notre théorie prédit relativement bien la contrainte seuil dynamique pour les suspensions de fibres mais elle sous-estime la contrainte seuil des suspensions de particules sphériques. Ceci peut être causé par une sous-estimation de la susceptibilité magnétique des agrégats de particules sphériques, comme le montre la comparaison de la perméabilité d'un élastomère magnétique contenant des structures colonnaires avec celle de l'élastomère ayant une distribution isotrope de particules [Volkova (1998), de Vicente et al. (2002)].

L'étude de l'écoulement de cisaillement stationnaire nous a permis d'inspecter les effets de la forme des particules sur la magnétorhéologie des suspensions. Cependant ce sont les écoulements oscillatoires que l'on emploie plus fréquemment dans les dispositifs MR, tels que les amortisseurs MR ou les absorbeurs de chocs. L'amplitude de cisaillement de ces écoulements est souvent de plusieurs ordres de grandeur supérieure à celle de la limite du régime viscoélastique linéaire. Le cisaillement de grande amplitude (LAOS) est ainsi d'un grand intérêt pratique et nous allons le considérer dans la section suivante II-4.

II-4. Cisaillement oscillatoire: trois plateaux viscoélastiques

Nous avons conduit les mesures de LAOS avec un fluide MR composé de fibres de cobalt à une fraction volumique $\Phi=0,05$ en utilisant le rhéomètre à contrainte imposée en présence d'un champ magnétique externe perpendiculaire aux plateaux du rhéomètre. Les dépendances expérimentales des modules de cisaillement G_1' et G_1'' (l'indice « 1 » signifie la première harmonique du signal de la déformation) en fonction de l'amplitude, σ_0 , de la contrainte sont montrées sur la figure II-8 pour une fréquence d'excitation $f=1\text{Hz}$ et pour six valeurs différents du champ magnétique externe, H_0 . Dans tous les cas, les deux modules augmentent avec le champ magnétique croissant et diminuent avec l'amplitude de la contrainte. En particulier, un petit plateau viscoélastique à $\sigma_0 \leq 1\text{Pa}$ est suivi par une diminution rapide des modules jusqu'à un deuxième quasi-plateau que l'on distingue mieux sur les courbes du module de pertes. Après ce deuxième quasi-plateau, il y a une seconde chute brutale des modules au bout de laquelle le module de conservation montre un troisième plateau après un minimum local.

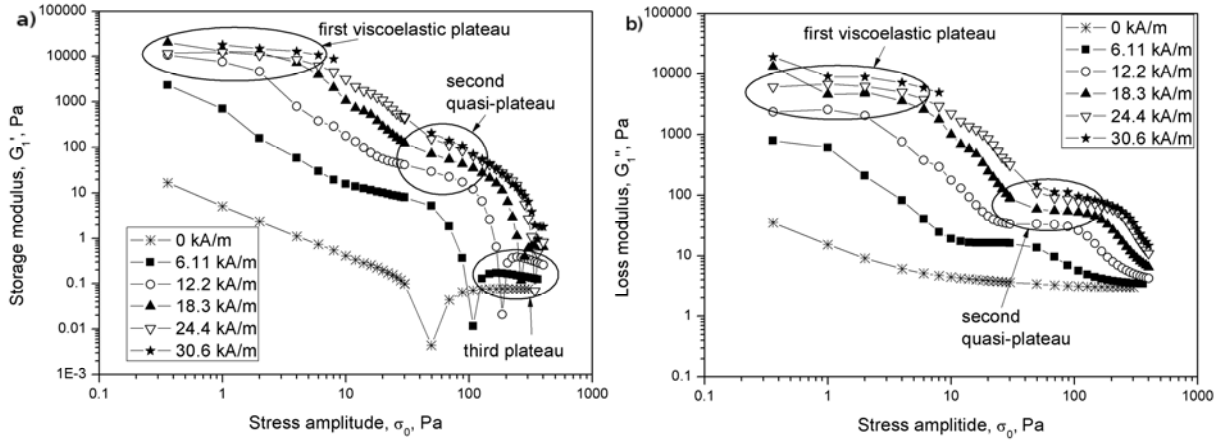


Fig. II-8. Dépendances expérimentales des modules de conservation (a) et de pertes (b) de la suspension de fibres à une fréquence d'excitation d'1 Hz

Le premier plateau viscoélastique apparaissant seulement aux champs magnétiques $H_0 \geq 12,2 \text{ kA/m}$ correspond aux amplitudes de cisaillement $\gamma_0 = 10^{-4} - 10^{-3}$. A des déformations aussi basses le déplacement du plateau supérieur du rhéomètre pendant un cycle d'oscillation est de 20-200 nm, donc très inférieure à la dimension la plus petite des fibres – de diamètre $2a \approx 5 \mu\text{m}$. On ne peut donc pas s'attendre à une déformation homogène des agrégats mais plutôt à un réarrangement des fibres à l'intérieur des agrégats accompagné de leur déplacement microscopique et/ou de leur flexion élastique. Cette dernière pourrait expliquer des valeurs élevées du module de conservation à petites déformations (plus de 10 kPa à une fraction volumique en particules égale à 5%). Les grandes valeurs du module de pertes proviennent probablement de la non-affinité du déplacement des fibres à l'échelle microscopique, comme indiqué par Klingenberg (1993). La première diminution du module de conservation suivie d'un second quasi-plateau correspond probablement à la transition continue de la déformation de la structure à l'échelle microscopique à celle à l'échelle macroscopique. On s'attend qu'à la fin de cette transition les agrégats percolés sont cisailés uniformément et les valeurs de la déformation deviennent mesurables tout en restant encore relativement faibles. Par exemple, pour un champ $H_0 = 30.6 \text{ kA/m}$, le second quasi-plateau commence à $\gamma_0 \approx 0.1$ (10%) correspondant au déplacement du disque supérieur du rhéomètre de $20 \mu\text{m}$, valeur au moins quatre fois supérieure au diamètre des fibres. Nous attribuons ce second quasi-plateau au second régime viscoélastique quasi-linéaire régi par la déformation macroscopique de la structure. Après le second quasi-plateau viscoélastique (s'étendant de $\sigma_0 \approx 40 \text{ Pa}$ à $\sigma_0 \approx 100 \text{ Pa}$), on observe de nouveau une diminution continue des modules de cisaillement qui est induite tout d'abord par une augmentation prononcée de l'amplitude d'oscillation des agrégats et puis par leur rupture en réponse aux forces hydrodynamiques longitudinales.

Afin de confirmer ces interprétations de nos résultats expérimentaux, nous avons développé un modèle théorique considérant une déformation macroscopique des structures. Ce modèle ne peut donc être appliqué que pour des amplitudes de contrainte supérieures à celles correspondant au début du deuxième quasi-plateau. Le modèle est décrit en détail dans

Kuzhir et al. (2011-a) – l'article présenté dans l'Annexe A. Brièvement, la théorie suppose la coexistence de deux types différents d'agrégats : (a) les agrégats remplissant le gap du rhéomètre (agrégats percolés) ; (b) les agrégats attachés par l'une des extrémités à l'une des parois du rhéomètre et les branches libres attachées par l'un de ces bouts aux agrégats percolés (agrégats pivotant). Les agrégats percolés se déplacent de façon affine avec les parois du rhéomètre et contribuent seulement au module de conservation de la suspension, tandis que les agrégats pivotant oscillent en décalage de phase avec les parois du rhéomètre et contribue à la fois au module de conservation et au module de perte. A partir d'une certaine amplitude critique de la contrainte, les agrégats percolés se détachent de la paroi (à cause de l'instabilité de la structure prédite par nos simulations) et rejoint la classe des agrégats pivotant. La relation entre la contrainte et le taux de cisaillement est donnée par la somme des deux contributions venant des agrégats percolés et pivotant, les deux contributions étant pondérées par le pourcentage volumique des agrégats respectifs. Dans les simulations nous imposons un signal harmonique de la contrainte, $\sigma(t) = \sigma_0 \cos(2\pi f t)$, avec t – le temps, et calculons une réponse inharmonique de la déformation, $\gamma(t)$, qui est par la suite développée en série de Fourier. La première harmonique de cette expansion nous donne les modules de cisaillement G_1' , G_1'' . Les dépendances théoriques et expérimentales de ces modules en fonction de l'amplitude de la contrainte sont comparées dans la figure II-9 pour $H_0=30.6\text{kA/m}$ et la contrainte $\sigma_0 > 30\text{ Pa}$ correspondant au début du deuxième quasi-plateau.

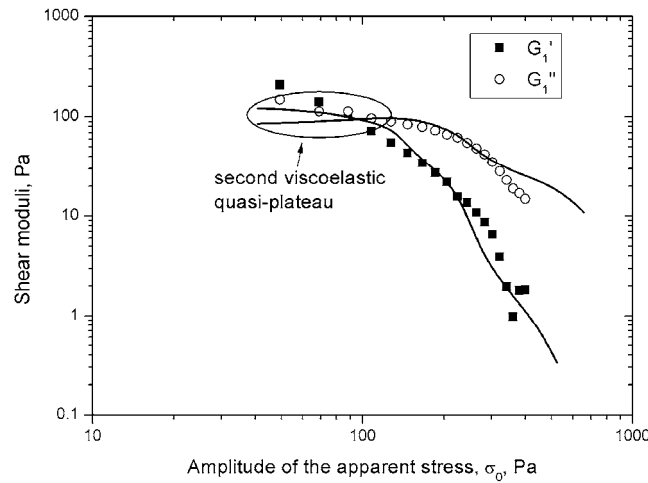


Fig. II-9. Comparaison théorie-expérience de la dépendance des modules de cisaillement en fonction de l'amplitude de la contrainte pour le champ magnétique $H_0=30,6\text{ kA/m}$ et la fréquence $f=1\text{Hz}$. Le paramètre d'ajustement du modèle $\phi=0,7$ représente le pourcentage des agrégats pivotants. Les lignes correspondent aux calculs ; les points - aux résultats expérimentaux.

En prenant pour le pourcentage volumique des agrégats pivotants $\phi=0.7$ (le pourcentage des agrégats percolés est donc de 0.3), nous arrivons à la meilleure correspondance entre la théorie et les expériences. Ce paramètre est maintenu constant pour toutes les simulations. Cependant les modules de cisaillement calculés ne varient pas plus de deux fois par rapport aux valeurs rapportées sur Fig. II-9 dans une large plage de paramètres ϕ : ($0.5 < \phi < 1$). On voit sur Fig. II-9 que le module de conservation décroît plus rapidement que

le module de pertes. Notre modèle reproduit bien l'intersection de deux courbes se passant à $\sigma_0 \approx 100$ Pa. Par contre le modèle ne reproduit pas un minimum local du module de conservation observé à $\sigma_0 \approx 350$ Pa [cf. Fig. II-8a]. Une légère augmentation du module de conservation après ce minimum local peut être causée par des interactions hydrodynamiques à courte portée et par des collisions entre agrégats pouvant limiter le mouvement des agrégats à des amplitudes plus faibles. Notons qu'à l'exception du minimum local, les courbes expérimentales et théoriques $G_1'(\sigma_0)$, $G_1''(\sigma_0)$ sont relativement lisses dans toute la plage des contraintes appliquées. On ne peut pas donc distinguer clairement les transitions entre les différents régimes d'agrégation. Malgré cela nous devons porter une attention particulière à la transition du régime de coexistence des agrégats percolés et pivotants au régime des agrégats pivotants. A $\sigma_0 > 140$ Pa la solution théorique pour la déformation $\gamma(t)$ devient asymétrique par rapport à la position d'équilibre $\gamma=0$ ce qui n'a pas de sens physique. On considère qu'à partir de ce moment les agrégats percolés deviennent instables et se cassent au milieu en restant attachés à l'une des parois du rhéomètre. Ils se transforment donc en agrégats pivotants qui, d'après nos calculs, sont stables dans une large plage de contraintes appliquées. Notons que cette instabilité est similaire à celle définissant la contrainte seuil statique à partir du maximum de la contrainte en fonction de la déformation [Bossis et al. (1997), cf. aussi Fig. II-4].

En ce qui concerne la comparaison entre la réponse viscoélastique des suspensions de fibres et de particules sphériques, les résultats expérimentaux de de Vicente et al. (2009, 2010) montrent des valeurs plus élevées des modules de cisaillement pour des suspensions de fibres à des champs faibles ou intermédiaires, tandis que cette différence devient mineure aux forts champs lorsque l'aimantation des particules s'approche de la saturation. On peut comprendre l'amplification des modules de cisaillement par l'effet du champ démagnétisant qui dépend de la forme des particules, comme on l'a déjà discuté dans la Section II-3. A fort champ magnétique, $H = O(M_s)$, le champ démagnétisant tends vers zéro quelle que soit la forme des particules. En l'absence de friction solide, la différence entre les contraintes seuils dynamiques et entre les modules de cisaillement devrait donc aussi disparaître, comme c'est apparemment le cas pour des nano-fibres lisses de fer ou de magnétite utilisées par de Vicente et al. (2009, 2010). Une différence significative entre les contraintes seuil de nos suspensions à fort champ [cf. Section II-2] est interprétée par une friction solide relativement importante entre les fibres rugueuses. Il apparaît donc qu'une étude plus détaillée est nécessaire pour élucider l'effet de l'état de surface de particules sur les propriétés viscoélastiques des suspensions MR (composées de sphères ou de fibres).

II-5. Conclusions

Dans ce Chapitre nous avons exposé les résultats expérimentaux et théoriques sur la magnétorhéologie des suspensions de fibres dans un champ magnétique perpendiculaire à la direction du cisaillement. Nous avons comparé la réponse rhéologique des suspensions de fibres avec celle des suspensions de particules magnétiques sphériques. La microstructure des

deux types de suspensions a un comportement assez similaire. Lors de l'application d'un champ magnétique, les particules sphériques et les fibres forment des agrégats fortement allongés. Les agrégats de sphères ou de fibres tendent à s'aligner avec l'écoulement, ils sont progressivement détruits par les forces hydrodynamiques longitudinales lorsque le taux de cisaillement augmente, ils résistent à ces forces grâce à des interactions magnétiques entre les particules les constituant. La différence vient de facteurs suivants : (1) une perméabilité magnétique plus élevée des agrégats de fibres ; (2) une friction solide plus forte entre les fibres ; (3) éventuellement la structure plus éparse des agrégats de fibres. Cette différence entre les agrégats de fibres et de sphères mène à une réponse MR non-identique des deux suspensions : dans la plupart des cas les différents groupes de chercheurs rapportent une amplification significative de la contrainte seuil et des modules de cisaillement des suspensions de fibres, au moins pour les champs magnétiques au-dessous de la limite de saturation d'aimantation des particules [de Vicente et al. (2009), Bell et al. (2008), Gómez-Ramírez *et al.* (2011), Kuzhir et al. (2011-a), Bossis et al. (2013)].

L'effet de la forme de particules sur l'amplification de la susceptibilité magnétique est communément reconnu comme étant l'effet majeur contribuant à une réponse MR plus forte des suspensions de fibres, au moins en écoulement de cisaillement à nombres de Mason $Ma > 1$ et aux champs magnétiques modérés, $H < 50$ kA/m [de Vicente et al. (2009), Gómez-Ramírez *et al.* (2011)]. Lorsque le champ magnétique augmente, le champ démagnétisant dans les particules diminue et leur aimantation s'approche de la saturation, qui est presque la même pour les fibres et les sphères. Le scénario de l'amplification de la perméabilité magnétique ne peut plus expliquer la différence des comportements rhéologiques des suspensions de sphères et de fibres à forts champs. Notons que les résultats expérimentaux obtenus par les groupes différents ne sont pas similaires pour les grands champs magnétiques. De Vicente et al. (2010) trouvent seulement une légère différence des modules de cisaillement des deux suspensions en accord avec le scénario de l'effet de forme sur la perméabilité magnétique, tandis que nous trouvons une contrainte seuil des suspensions de fibres plusieurs fois plus grande à celle des suspensions de particules sphériques [López- López *et al.* (2009)]. Dans le premier cas, les particules-bâtonnets ont une surface relativement lisse ce qui probablement minimise la friction solide. De plus ces particules submicroniques sont soumises à un mouvement Brownien qui peut les séparer et réduire les contacts directs entre elles. Dans le cas de nos fibres, la surface des particules est relativement rugueuse [Fig. II-1a] et la microstructure de la suspension est assez enchevêtrée [Fig. II-2] en accord avec l'existence de la friction solide entre les fibres.

Le scénario de friction, employé par Vereda et al. (2009), Kuzhir et al. (2009) et Bossis et al. (2013) ne peut être appliqué qu'à la déformation élastique des suspensions de fibres au-dessous du seuil d'écoulement lorsque les forces de lubrification hydrodynamique ne sont pas en mesure d'éviter les contacts solides directs entre fibres – le cas considéré dans la Section II-2. Cependant dans l'écoulement de cisaillement stationnaire ou oscillant à grand nombre de Mason, $Ma > 1$ – les cas considérés dans les Sections II-3 et II-4, les contacts directs inter-particulaires ne semblent pas avoir lieu même dans le cas des particules de surface rugueuse. L'hystérésis négligeable des courbes d'écoulement confirme l'absence de

friction solide dans ces cas. Les valeurs plus élevées de la contrainte seuil dynamique et des modules élastiques de la suspension de fibres sont encore expliquées par le scénario de l'effet de forme sur la susceptibilité magnétique. En conclusion, l'analyse des résultats expérimentaux et des modèles existant montre qu'il manque toujours des données plus complètes sur l'effet du champ magnétique et de la morphologie des particules sur la rhéologie des suspensions de fibres. Il faudrait conduire de nouvelles études couvrant une plus large plage de paramètres, tels que le rapport d'aspect de fibres, la rugosité de la surface des particules, la largeur du gap du rhéomètre, le champ magnétique, etc.

CHAPITRE III. RHEOLOGIE DE SUSPENSIONS DE SPHERES MAGNETIQUES

A la différence de la suspension des fibres magnétiques, la rhéologie des suspensions de sphères magnétiques est assez bien étudiée depuis plusieurs décennies [cf. revues par Shulman et al. (1982), Ginder (1998), Bossis et al. (2002)]. Brièvement, lors de l'application d'un champ magnétique perpendiculaire aux parois, les particules magnétiques s'agrègent en structures percolées qui induisent un seuil d'écoulement dit statique lorsque la suspension est cisailée – un comportement similaire à celui des suspensions de fibres sous déformation élastique [cf. Sec. II-2]. En écoulement stationnaire (toujours en présence d'un champ magnétique perpendiculaire aux parois et parallèle au gradient de vitesse) les agrégats de particules se déplacent en biais par rapport aux lignes de courant et génèrent ainsi une forte contrainte hydrodynamique ; cette dernière est indépendante du taux de cisaillement et est considérée comme étant la contrainte seuil dynamique [Shulman et al. (1986), Martin and Anderson (1996)], comme nous l'avons vu pour les suspensions de fibres [cf. Sec. II-3]. Si les concepts de bases de la rhéologie des suspensions de sphères ont été bien compris, il reste plusieurs questions importantes ouvertes auxquelles nous allons essayer de donner une réponse dans ce Chapitre, notamment : (1) Comment les ruptures locales entre particules peuvent-elles être prises en compte dans la contrainte macroscopique [Sec. III-1] ; (2) Peut-il y avoir une instabilité stick-slip d'origine magnétique, c'est-à-dire provoquée par des interactions magnétiques [Sec. III-2] ; (3) Quelle est l'origine des contraintes normales en écoulement de cisaillement stationnaire [Sec. III-3] ; (4) Quelle est la raison de l'apparition du seuil d'écoulement dans le champ magnétique parallèle soit à la vitesse soit à la vorticité du fluide [Sec. III-4].

III-1. Déformation élastique : ruptures locales et contrainte seuil statique

Considérons une déformation de cisaillement du fluide MR générée dans un gap entre les deux plans horizontaux par un déplacement d'un plan supérieur à une distance Δx , comme le montre le schéma de Fig. III-1; la déformation est donc égale à $\gamma = \Delta x / b$, avec b – la largeur du gap. Le champ magnétique externe H_0 est appliqué perpendiculairement aux plans. Nous nous intéressons à la contrainte de cisaillement, σ , développée dans la suspension en réponse à la déformation appliquée. Cette étude a été motivée par une contradiction entre deux modèles théoriques existantes, donnant des estimations très différentes de la contrainte seuil statique. Tout d'abord nous allons expliquer cette contradiction.

Le premier modèle, dit « microscopique », considère les chaînes percolées de particules avec un déplacement affine de chaque particule dans la direction du cisaillement, comme le montre Fig. III-1a [Klingenberg and Zukoski (1990) ; Ginder et al. (1996) ; Bossis et al. (2002)]. On trouve la contrainte de cisaillement comme la force F_x entre particules

multipliée par le nombre n_s de chaînes par unité de surface du plan supérieur : $\sigma = n_s \cdot F_x$, et la contrainte seuil statique σ_Y comme le maximum de la courbe contrainte-déformation [cf. Fig. II-4]. Les interactions magnétiques entre les particules de haute perméabilité magnétique ont une courte portée et résultent en des valeurs très élevées de la force F_x . Ce modèle donne un bon ordre de grandeur de la contrainte seuil statique σ_Y . Cependant la structure affine est mécaniquement instable et ne peut pas exister, ce qui met en cause le modèle « affine ». Le second modèle, dit « macroscopique », considère des structures colonnaires réellement observées [Fig. III-1b]. La contrainte de cisaillement provient d'une variation de l'énergie interne U par unité de volume de la suspension en réponse au cisaillement appliqué [Bossis et al. (1997)] : $\sigma = \partial U / \partial \gamma$. Ce modèle néglige le réarrangement des particules au sein des agrégats, la variation de l'énergie est causée uniquement par l'inclinaison des agrégats sous l'effet du cisaillement. Dans ces conditions, on ne prend en compte que des interactions magnétiques de longue portée (intervenant dans la variation de la perméabilité magnétique de la suspension avec l'inclinaison des agrégats) tout en négligeant les interactions de courte portée. Ceci conduit à une sous-estimation de la contrainte seuil d'un ou deux ordres de grandeurs par rapport aux valeurs expérimentales ou aux résultats du modèle affine. Ce défaut peut être corrigé en incluant des effets de ruptures locales entre particules au sein des structures colonnaires. Une intégration des deux modèles devrait donner des valeurs réalistes des contraintes seuil tout en préservant la stabilité mécanique de la structure.

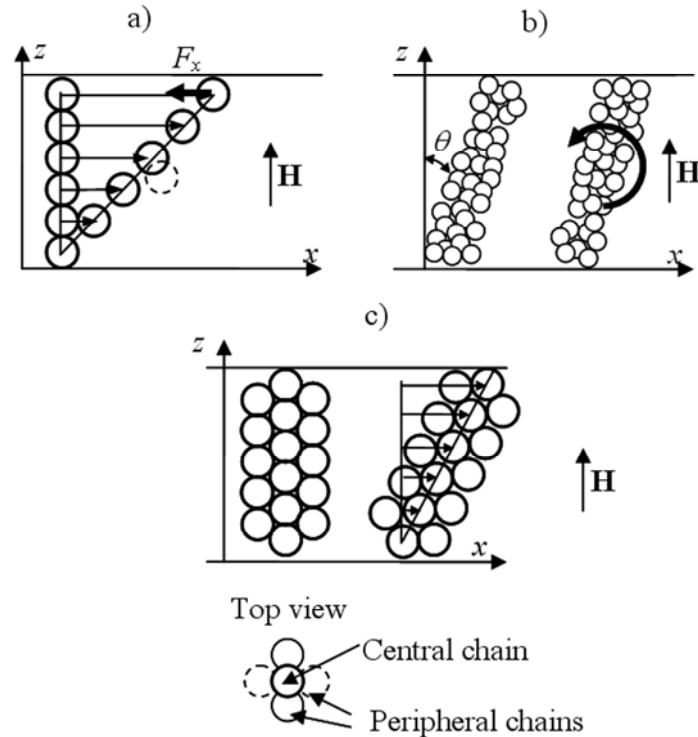


Fig. III-1. Géométries différentes utilisés dans les calculs de la contrainte des fluides MR : chaînes affines du modèle microscopique (a); structures colonnaires du modèle macroscopique (b); structures BCT mécaniquement stables avec des ruptures locales entre les particules de la chaîne centrale (c).

Dans notre modèle nous supposons l'existence de structures BCT (body-centered tetragonal) avec quatre chaînes périphériques décalées verticalement d'un rayon de la particule par rapport à la chaîne centrale [Fig. III-1c]. Cette structure a l'énergie minimale en absence de déformation [Tao and Sun (1992), Tao and Jiang (1998)] ; elle a été aussi observée dans les expériences de diffraction de lumière [Chen et al. (1992)]. Nous supposons que la chaîne centrale se déforme de manière affine avec le cisaillement imposé et que les chaînes périphériques restent toujours en contact avec la chaîne centrale. Cette structure est mécaniquement bien plus stable que les chaînes des particules séparées du modèle microscopique [cf. Fig. III-1a]. Sous l'effet du cisaillement, la structure BCT tourne autour de l'axe de vorticité et s'étend le long de son axe majeur, les deux effets contribuant à la contrainte. D'une part, l'extension « ouvre » les gaps entre particules et crée une force compressive le long de l'axe principal de la structure. D'autre part, la rotation de la structure induit un couple magnétique qui tend à aligner les structures avec le champ magnétique.

En-dessous du seuil d'écoulement, la suspension MR peut être considérée comme étant un solide magnétique anisotrope. Pour ce milieu continu le tenseur de contrainte est donné, dans sa forme la plus générale, par l'équation suivante [Landau and Lifshitz (1984)] :

$$\sigma_{ik} = \tilde{F} \delta_{ik} + \left(\frac{\partial \tilde{F}}{\partial \gamma_{ik}} \right)_{T, \mathbf{H}} + \frac{1}{2} (H_i B_k + H_k B_i), \quad (\text{III-1})$$

où \mathbf{H} et \mathbf{B} sont respectivement l'intensité du champ magnétique et l'induction du champ dans la suspension, γ_{ik} sont les composants du tenseur de déformation, δ_{ik} est le delta Kronecker et \tilde{F} est une fonction thermodynamique définie à partir de l'énergie libre F par unité de volume de la suspension à l'aide de la formule suivante :

$$\tilde{F} \equiv F - \mathbf{H} \cdot \mathbf{B} = F_0 - \int_0^{\mathbf{H}} \mathbf{B} \cdot d\mathbf{H}, \quad (\text{III-2})$$

avec F_0 – l'énergie libre par unité de volume de la suspension en absence d'un champ magnétique. Notons que Shkel and Klingenberg (1999) ont déjà utilisé l'expression (III-1) pour le tenseur des contraintes pour les fluides  lectrorh ologiques, mais seulement dans le régime élastique linéaire.

Nous considérons que la perméabilité magnétique de la suspension (décrite par un tenseur μ_{ik}) est indépendante du champ appliqué dans la plage des intensités de champ $H_0=0$ –25 kA/m utilisée dans notre expérience. De ce fait on a une relation linéaire entre l'induction et l'intensité du champ : $B_i = \mu_0 \mu_{ik} H_k$. En combinant cette expression avec les Eqs. (III-1) et (III-2), nous arrivons à l'équation finale pour la contrainte de cisaillement (composante « xz » du tenseur σ_{ik} , cf. Fig. III-1), en fonction de la déformation γ et du champ magnétique H appliqué [López-López et al. (2012)] :

$$\sigma = \mu_0 H^2 (\mu_{\parallel} - \mu_{\perp}) \frac{\gamma}{(1 + \gamma^2)^2} - \frac{1}{2} \mu_0 H^2 \left[\frac{\partial \mu_{\parallel}}{\partial \gamma} \cdot \frac{1}{1 + \gamma^2} + \frac{\partial \mu_{\perp}}{\partial \gamma} \cdot \frac{\gamma^2}{1 + \gamma^2} \right] + \frac{1}{2} \mu_0 H^2 (\mu_{\parallel} - \mu_{\perp}) \frac{\gamma}{1 + \gamma^2} \quad (\text{III-3})$$

avec μ_{\parallel} et μ_{\perp} – les valeurs propres du tenseur μ_{ik} de la perméabilité magnétique de la suspension – les perméabilités, respectivement le long du grand et du petit axe des agrégats. A cause de « l'ouverture » des gaps entre les particules de la chaîne centrale des structures BCT, les perméabilités μ_{\parallel} et μ_{\perp} dépendent de la déformation γ . Les fonctions $\mu_{\parallel}(\gamma)$, $\mu_{\perp}(\gamma)$, ainsi que leurs dérivées $\partial \mu_{\parallel} / \partial \gamma$ et $\partial \mu_{\perp} / \partial \gamma$ ont été calculées par simulation numérique de la distribution du champ magnétique dans la suspension (méthode des éléments finis, logiciel FEMM) et les expressions explicites ont été obtenues par interpolation des résultats numériques, voir López-López et al. (2012) pour les détails.

Le premier terme dans l'Eq. (III-3) vient du couple magnétique qui tend à aligner les agrégats BCT avec le champ. Il est connecté à la variation de la perméabilité magnétique avec la rotation de la structure. Le deuxième terme correspond à la force compressive exercée sur les structures étendues par le cisaillement. Ces forces tendent à réduire les gaps entre les particules. De point de vue macroscopique ce terme est lié à la variation de la perméabilité magnétique avec l'extension des agrégats. Le dernier terme est la contrainte de Maxwell décrivant les efforts mécaniques générés par le champ appliqué. L'analyse montre que les premier et dernier termes de l'Eq. (III-3) sont négligeables par rapport au deuxième terme. Ceci confirme l'importance des ruptures locales entre particules comme une source principale de la contrainte des suspensions MR dans le régime de la déformation élastique.

L'équation (III-3) permet de tracer la courbe contrainte-déformation ayant une forme similaire à celle de la suspension des fibres [cf. Fig. II-4, courbes labélisées « column » et « near-planar »] et possédant un maximum à la déformation critique $\gamma_{cr} \approx 0,115$. La contrainte seuil statique est ainsi calculée en remplaçant la déformation par la valeur $\gamma_{cr} \approx 0,115$ dans Eq.(III-3) : $\sigma_Y = \sigma(\gamma_{cr})$.

Nous présentons sur la figure III-2 les valeurs de la contrainte seuil statique (expérimentales et théoriques) en fonction du champ magnétique appliquée H_0 pour une suspension MR composée de particules de fer CC (recouvertes d'une couche de silice) dispersées dans l'huile minérale à une fraction volumique de $\Phi=50\%$. La suspension présente des valeurs non-nulles de la contrainte seuil en absence de champ magnétique [cf. insert de Fig. III-2]. L'effet net du champ magnétique est donc mieux décrit par la différence des contraintes seuil au champ donné et au champ nul : $\Delta\sigma(H_0) = \sigma(H_0) - \sigma(0)$ – la grandeur appelée par la suite l'incrément de la contrainte seuil. La contrainte seuil au champ nul $\sigma(0)$ vient probablement de la rémanence magnétique des particules de fer ou des interactions colloïdales entre elles [Phulé et al. (1999)].

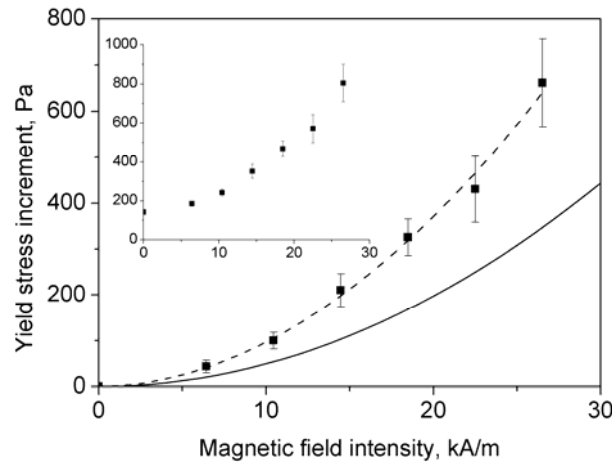


Fig. III-2. Dépendances expérimentales et théoriques de l'incrément de la contrainte seuil statique $\Delta\sigma(H_0) = \sigma(H_0) - \sigma(0)$ en champ magnétique, H_0 pour une suspension de particules de fer dans l'huile minérale à la concentration $\Phi=50\%$ vol. L'insert montre la dépendance de la contrainte seuil en fonction du champ appliqué sans soustraction de la valeur $\sigma(0)$ à champ nul. Symboles – expérience ; courbe continue – prédiction théorique [Eq. (III-3)]; courbe en pointillé – le fit des données expérimentales par une loi de puissance ($\Delta\sigma(H_0) \propto H^n$) avec l'exposant $n=1,91 \pm 0,07$

Comme on le voit sur la Fig. III-2, l'incrément de la contrainte seuil augmente continuellement avec le champ magnétique. La dépendance expérimentale a été ajustée par une loi de puissance $\Delta\sigma(H_0) \propto H^n$ avec l'exposant $n=1,91 \pm 0,07$, ce qui est proche de la tendance quadratique supposée dans notre modèle [cf. Eq. (III-3)]. L'augmentation de la contrainte seuil avec le champ croissant est communément expliquée par l'amplification des forces magnétiques entre particules au sein des structures. On voit sur Fig. III-2 que notre modèle (sans paramètres ajustables) sous-estime les données expérimentales approximativement de 50%. L'une des raisons possibles de ce désaccord est l'existence des structures plus désordonnées (par exemple, chaînes en zigzag, cf. Bossis et al. (1997)) et donc plus extensibles que les agrégats multi-chaînes considérés dans notre modèle. On s'attendrait à une ouverture progressive des gaps entre particules lors de l'extension de ces structures sous cisaillement. Ceci pourrait décaler le maximum de la courbe contrainte-déformation à des déformations plus élevée [cf. Fig. II-4] et donc augmenter la contrainte maximale – la contrainte seuil – en accord avec l'équation (III-3). Malgré ce désaccord, le modèle proposé présente un pas en avant vers la compréhension du comportement des suspensions MR en régime de déformation élastique. Il combine les avantages des approches microscopique et macroscopique – les ruptures locales et la stabilité mécanique des structures, et donne des expressions analytiques simples pour la contrainte seuil statique.

III-2. Ecoulements à bas taux de cisaillement : stick-slip d'origine magnétique

D'après notre étude de la déformation élastique des fluides MR (Sec. III-1), une fois la contrainte seuil dépassée, les structures doivent se casser, et la suspension doit se mettre à

s'écouler ; on s'attend donc à une transition nette entre le régime élastique et le régime visqueux pour une valeur donnée de la contrainte seuil ou de la déformation critique. En réalité cette transition présente une hystérésis : la contrainte seuil nécessaire pour le démarrage de l'écoulement est supérieure à celle correspondant à l'arrêt de l'écoulement [Bossis et al. (2002)]. Il est clair que dans la zone d'hystérésis (qui apparaît à bas taux de cisaillement) l'écoulement stationnaire est impossible. Bizarrement, ces écoulements à basse vitesse n'ont pas attirés beaucoup l'attention des spécialistes de la magnétorhéologie ; les expériences sur les éventuelles instabilités n'ont jamais été rapportées dans la littérature. Seulement les simulations de dynamique Stokésienne ont révélé une réponse irrégulière oscillatoire de la contrainte en fonction du taux de cisaillement appliqué dans la plage de bas taux de cisaillement [Klingenberg (1991) ; Bonnecaze and Brady (1992)].

Afin de confirmer ces prédictions, nous avons décidé d'explorer ce régime avec plus de détails. Nous avons conduit des expériences de cisaillement continu d'un fluide MR (de concentration $\Phi=50\%$ vol en particules de fer, cf. Sec. III-1) entre deux plans d'un rhéomètre rotatif à vitesse imposée et en présence d'un champ magnétique perpendiculaire aux plans. Les courbes d'écoulement de la suspension MR sont montrées sur la Fig. III-3 pour différentes valeurs du champ magnétique. Pour tous les champs magnétiques, sauf le champ nul, les courbes montrent un minimum à un certain taux de cisaillement non-nul. Cette forme de courbes suggère un écoulement instable car un écoulement stationnaire avec un profil linéaire de vitesse serait absolument instable dans la plage de taux de cisaillement correspondant à la branche descendante de la courbe d'écoulement [Quemada (1982)]. Dans ce domaine de viscosité différentielle négative, le taux de cisaillement peut varier d'un point à un autre dans la suspension et nous avons plus le droit de définir le taux de cisaillement comme un rapport de la vitesse v sur l'épaisseur du gap b . La quantité $\dot{\gamma}_G = v/b$ sera par la suite appelée le taux de cisaillement global. Notons que les courbes d'écoulement se déplacent vers les valeurs plus élevées de la contrainte lorsqu'on augmente le champ magnétique. Ceci est une signature de l'effet MR classique. Le minimum des courbes d'écoulement devient plus profond avec l'augmentation du champ ce qui signifie que les instabilités d'écoulement sont gérées principalement par des interactions magnétiques.

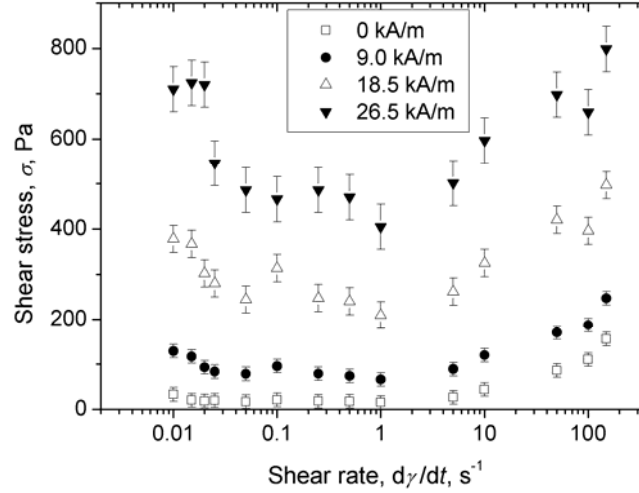


Fig. III-3. Courbes d'écoulement expérimentales à taux de cisaillement imposé de la suspension MR en échelle semi-log pour les quatre valeurs du champ appliqué.

Afin de mieux comprendre l'instabilité de l'écoulement du fluide MR dans la branche décroissante de la courbe d'écoulement, nous avons mesuré l'évolution temporelle du signal de contrainte pour un taux de cisaillement constant appliqué. L'évolution temporelle de la contrainte est présentée sur Fig. III-4a pour quatre valeurs différentes du champ magnétique et pour un taux de cisaillement global égal à $\dot{\gamma}_G = 0,01 \text{ s}^{-1}$. Lors d'un cisaillement continu de la suspension à cette vitesse, la contrainte augmente de manière monotone avec le temps et puis, au bout de 200-400 s, commence à osciller avec une période et une amplitude plus ou moins constante. Le signal de la contrainte a une forme de dents de scie assez similaire à celle du mouvement stick-slip. Une réponse de ce type a été trouvée dans les gels de laponite [Pignon et al. (1996)]. Le stick correspond à l'augmentation de la contrainte et le slip – à sa diminution. Notons que l'amplitude des oscillations diminue progressivement avec l'augmentation du taux de cisaillement ou avec la diminution du champ magnétique et les oscillations disparaissent complètement au taux de cisaillement critique, très voisin de celui correspondant au minimum de la courbe d'écoulement. Les effets du champ et du taux de cisaillement sur la période et sur l'amplitude des oscillations sont décrits en détail dans [López-López et al. (2013)].

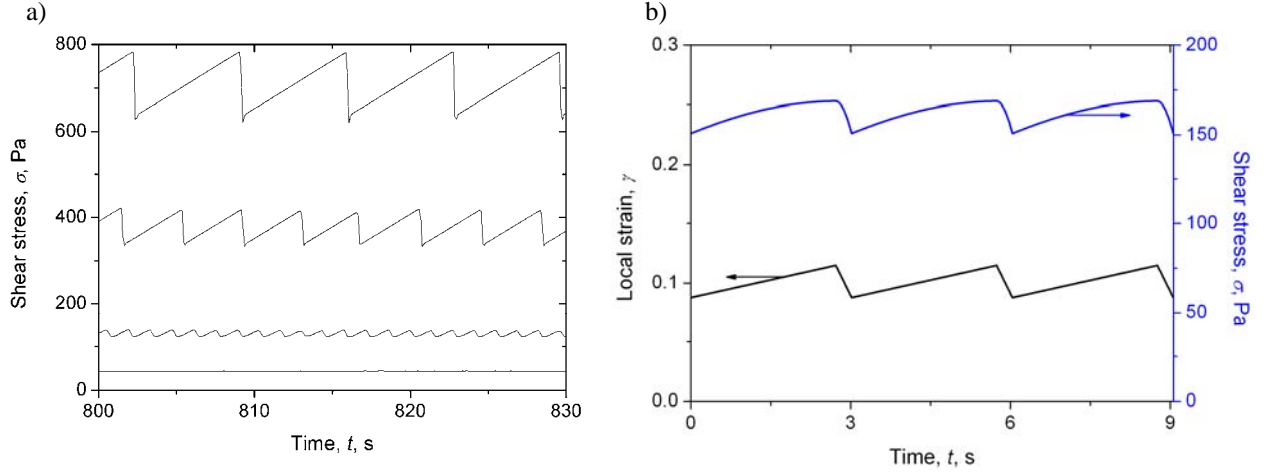


Fig. III-4. Dépendance expérimentale de la contrainte en fonction du temps pour le taux de cisaillement global constant, $\dot{\gamma}_G = 0.01 \text{ s}^{-1}$ et pour les quatre valeurs du champ magnétique appliqué : du bas vers le haut : $H_0 = 0$; 9; 18 et 26,5 kA/m (a). Dépendances théoriques de la déformation locale et de la contrainte de cisaillement en fonction du temps pour $\dot{\gamma}_G = 0.01 \text{ s}^{-1}$ et $H_0 = 18 \text{ kA/m}$ (b).

Afin de comprendre l'origine du stick-slip, nous avons couplé les mesures rhéologiques avec la visualisation de la déformation de la suspension MR. Plus précisément, nous avons suivi la déformation d'une colonne pigmentée (faite de nanoparticules de dioxyde de titane dispersées dans du glycérol) introduite dans le ménisque du fluide MR entre les deux plateaux du rhéomètre [Fig. III-5]. A bas taux de cisaillement, $\dot{\gamma}_G = 0.01 \text{ s}^{-1}$, pour lequel les oscillations régulières de la contrainte ont été détectées, la colonne se brisait dans le plan médian entre les disques pour un tout petit déplacement du disque supérieur, la partie inférieure restait attachée au plan inférieur immobile tandis que la partie supérieure bougeait avec le disque supérieur [Fig. III-5a,b]. Au taux de cisaillement plus élevé, $\dot{\gamma}_G = 0.5 \text{ s}^{-1}$, pour lequel on n'a pas observé d'oscillations de contrainte, la colonne subissait une déformation homogène, elle s'allongeait et s'inclinait sous l'effet de cisaillement [Fig. III-5c]. Ceci peut servir de preuve de l'homogénéité du profil de déformation pour un écoulement stationnaire stable au dessus du taux de cisaillement critique. D'autre part, la rupture de la colonne aux taux de cisaillement sous-critiques pourrait être interprétée en termes de la fracture de la suspension dans le plan médian avec localisation du cisaillement dans une couche étroite de lubrification.

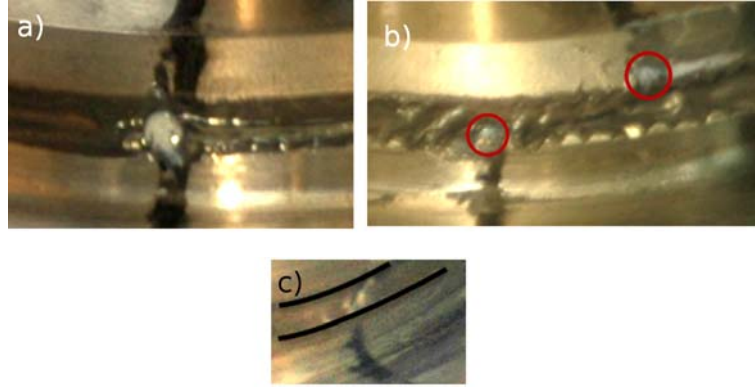


Fig. III-5. La visualisation directe de la localisation du cisaillement de la suspension MR sous un champ magnétique, $H_0=18,5$ kA/m. Pour le taux de cisaillement sous-critique, $\dot{\gamma}_G=0.01$ s⁻¹, la colonne pigmentée initialement droite (a) se brise en deux parties dans le plan médian, la partie inférieure reste adhérente au plateau inférieur et la partie supérieure bouge avec le disque supérieur (b). Ce comportement peut être interprété en termes de la localisation du cisaillement dans le plan médian. Pour des taux de cisaillement supercritiques, $\dot{\gamma}_G=0.5$ s⁻¹, la colonne est déformée de manière affine (c) montrant une déformation homogène de la suspension. Les cercles rouges sur la figure (b) encerclent les deux parties de la colonne pigmentée brisée. Les lignes noires sur la figure (c) indiquent la position des plateaux du rhéomètre.

Le mécanisme le plus probable du stick-slip dans les suspensions MR est la rupture et la reformation périodiques des agrégats de particules. En première approximation, nous pouvons partir d'un réseau hexagonal de multi-chaînes BCT, comme on l'a déjà admis dans la Section précédente III-1. Nous supposons que durant le « stick », les agrégats se déforment de manière affine avec la suspension et la déformation croît linéairement avec le temps. Les agrégats s'inclinent sous le cisaillement et la contrainte augmente avec la déformation (donc avec le temps), arrive au maximum et commence à décroître à partir de la déformation critique $\gamma_{crit} = 0,115$. Comme on l'a déjà discuté dans Sec. III-1, les agrégats se brisent à la déformation critique et la suspension commence à s'écouler, ce qui correspond au démarrage du « slip ». Selon nos observations [Fig. III-5], on s'attend à ce que les agrégats se brisent au milieu. Une fois brisées, les parties supérieures et inférieures des agrégats tournent dans le sens opposé par rapport à leur mouvement avant la rupture. Ils tournent donc jusqu'à ce qu'ils arrivent en vis à vis des moitiés opposées des agrégats voisins. Une fois en face l'un de l'autre, on suppose que les moitiés des agrégats se lient immédiatement l'une à l'autre ; ceci donne lieu au démarrage du « stick ». On s'attend ainsi que durant le processus du stick-slip, les agrégats produisent des oscillations angulaires avec une amplitude $\Delta\theta \approx \Delta\gamma \approx 1.9 \cdot (2a)/b$, correspondante à la période spatiale entre les multi-chaînes BCT à la concentration de particules dans la suspension égale à $\Phi=50\%$ vol. La déformation locale (associée à l'angle θ entre les agrégats et le champ appliqué) fluctue ainsi entre la valeur maximale, $\gamma_{crit} \approx 0,115$, et minimale $\gamma_{min} = \gamma_{crit} - \Delta\gamma$. Dans ce qui suit nous tenterons de reproduire théoriquement l'évolution temporelle de la déformation locale et de la variation périodique de la contrainte qui en résulte.

La variation de la déformation locale γ et de l'angle θ durant le « slip » ressort du bilan de couples magnétiques et hydrodynamiques exercés sur le réseau des agrégats brisés. Le couple magnétique par unité de volume peut être trouvé à partir de la variation de l'énergie libre du réseau (ou plutôt de la fonction thermodynamique \tilde{F} , cf. Eq. III-2) :

$$T_m = \left(\frac{\partial \tilde{F}}{\partial \theta} \right)_{T, \mathbf{H}} = \mu_0 H^2 (\mu_{\parallel} - \mu_{\perp}) \frac{\gamma}{1 + \gamma^2} - \frac{1}{2} \mu_0 H^2 \left[\frac{\partial \mu_{\parallel}}{\partial \gamma} + \frac{\partial \mu_{\perp}}{\partial \gamma} \cdot \gamma^2 \right] \quad (\text{III-4})$$

où les expressions explicites pour les fonctions $\mu_{\parallel}(\gamma)$, $\mu_{\perp}(\gamma)$, ainsi que pour leurs dérivées $\partial \mu_{\parallel} / \partial \gamma$ et $\partial \mu_{\perp} / \partial \gamma$ sont présentées dans [López-López et al. (2012)]. Comme $\mu_{\parallel} - \mu_{\perp} \ll |\partial \mu_{\parallel} / \partial \gamma|$, on peut négliger le premier terme dans la dernière équation.

Le couple hydrodynamique peut être estimé à l'aide d'une théorie de corps minces (« slender body », Batchelor (1971)) adaptée à un réseau d'agrégats parallèles ayant une perméabilité hydrodynamique de l'ordre de grandeur, $K \sim a^2$ (avec a – le rayon de la particule magnétique) et dont l'expression exacte est donnée par Bruschke and Advani (1993) :

$$T_h \approx \frac{\eta_0 (b/a)^2}{24K} \dot{\gamma}, \quad (\text{III-5})$$

où $\dot{\gamma} \neq \dot{\gamma}_G = v/b$ est le taux de cisaillement local associé à la rotation des agrégats, η_0 est la viscosité du fluide suspendant. Dans la limite non-inertielle, la somme des couples magnétique et hydrodynamique, Eqs. (III-4) et (III-5), est nulle. Ceci donne l'équation différentielle dont la solution montre une décroissance quasi-linéaire de la déformation locale γ avec le temps durant la période de slip. Avec la croissance linéaire durant le stick, le signal temporel de γ a une forme de dents de scie décrites par l'équation suivante [López-López et al. (2013)] :

$$\gamma = \begin{cases} \gamma_{\min} + \dot{\gamma}_{\text{glob}} t, & 0 \leq t \leq t_{\text{stick}} \\ \gamma_{\text{crit}} [1 - (t - t_{\text{stick}}) / \tau], & t_{\text{stick}} \leq t \leq \Delta T \end{cases}, \quad (\text{III-6})$$

où $\tau = \eta_0 (b/a)^2 / (4320K \mu_0 H^2)$ est le temps de relaxation, $\Delta T = t_{\text{stick}} + t_{\text{slip}}$ est la période totale du stick-slip, $t_{\text{stick}} = \Delta \gamma / \dot{\gamma}_G$ et $t_{\text{slip}} \approx \Delta \gamma \tau / \gamma_{\text{crit}}$ – respectivement, les durées du « stick » et du « slip ».

La réponse temporelle de la contrainte de cisaillement durant le stick-slip est calculée en substituant Eq. (III-6) dans l'expression (III-3). Pour comparaisons avec les expériences, nous présentons sur la Fig. III-4b les signaux temporels théoriques de la déformation locale et de la contrainte. On voit que le signal très pointu de la déformation locale γ correspond au signal plus lisse de la contrainte σ . Ceci est dû à la forme arrondie de la courbe de la

contrainte en déformation au voisinage du sommet où les agrégats se cassent [cf. Fig. II-4, la courbe marquée « column »]. A part cela, la théorie prédit qualitativement le comportement du signal de la contrainte observé expérimentalement. Dans la théorie et dans les expériences, on observe une augmentation monotone de la contrainte durant le « stick » et la diminution monotone durant le « slip » ; l'amplitude de la contrainte est d'un ordre de grandeur plus petite que le maximum de la contrainte, et la durée du « stick » est d'un ordre de grandeur supérieure à la durée du « slip ». Le modèle prédit une augmentation de l'amplitude de la contrainte avec le champ magnétique appliqué en accord avec les expériences. Cependant le signal expérimental est moins lisse que le signal théorique. Ce désaccord peut être expliqué par le fait que la courbe réelle de la contrainte vs déformation a probablement un pic plus pointu à la déformation critique.

L'analyse plus approfondie des origines de stick-slip nécessite de connaître des gaps entre les particules constituant les agrégats. L'estimation simple montre que, dans la plage des bas taux de cisaillement considérés dans cette section, les forces de lubrification ne sont pas capables de séparer les particules sur des distances supérieures à la rugosité de leur surface. Ceci signifie qu'il doit y avoir une friction solide entre les particules. Ainsi, quand les deux bouts des agrégats cassés viennent au contact, une force tangentielle de friction doit apparaître entre eux. Cette force peut être relativement grande et créer un couple supplémentaire sur les agrégats. Ce couple contrebalance les couples magnétique et hydrodynamique et arrête la rotation des agrégats cassés à la première rencontre avec les agrégats voisins. La friction devrait donc affecter la condition de rupture des agrégats (considérée dans Sec. III-1) et pourrait amplifier la contrainte dans la suspension. Cependant la friction solide est plutôt un mécanisme supplémentaire du stick-slip dans les suspensions magnétiques, il sera considéré en détail dans le futur. Le mécanisme structural (rupture-reformation périodique de la structure) reste, à notre avis, la cause principale du phénomène.

Notons que le phénomène de stick-slip peut être aussi observé dans l'écoulement de Poiseuille de la suspension MR à travers un tube. Dans ce qui suit nous décrivons très brièvement le phénomène, les détails peuvent être consultés dans l'article de Rodríguez-Arco et al. (2013), présenté dans l'Annexe B. Dans les expériences, on place deux petits aimants permanents de part et d'autre d'un tube cylindrique au travers duquel est poussée la suspension MR à l'aide d'un piston d'un rhéomètre capillaire. Ces aimants créent un champ magnétique inhomogène et localisé. L'aimantation de la suspension ainsi que sa contrainte seuil varient le long du tube. Les expériences de visualisation montrent qu'à faible vitesse, les agrégats de particules magnétiques arrivent constamment dans la zone d'un fort champ magnétique, y ralentissent et bloquent l'écoulement ; cette période de « stick » correspond à une augmentation progressive de la différence de pression ΔP . Une fois la valeur critique de ΔP est atteinte, le bouchon d'agrégats se décroche des parois du tube et quitte rapidement la zone de fort champ, l'écoulement redémarre et la pression rechute (période de « slip »). Les résultats de cette visualisation avec les mesures simultanées de l'évolution de la pression sont montrés sur Fig. III-6.

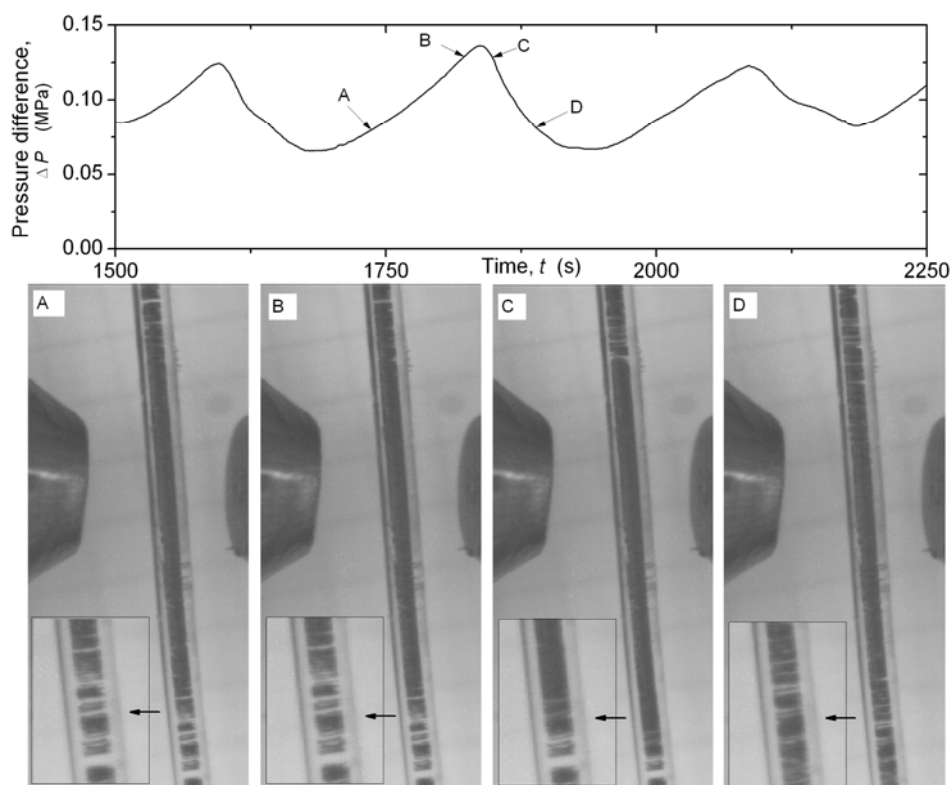


Fig. III-6. Stick-slip lors de l'écoulement de Poiseuille d'une suspension MR à travers un tube transparent. Le champ magnétique localisé est créé à l'aide d'un électroaimant dont les pôles biseautés sont visibles sur les images A-D.

Nous avons expliqué le caractère non-monotone des courbes débit-pression par un compromis entre une augmentation de la dissipation visqueuse et l'affaiblissement des interactions entre les agrégats et les parois du tube lorsque le débit volumique augmente. Nous avons aussi mis en évidence le rôle de la compressibilité finie des suspensions MR sur l'apparition des oscillations régulières de la pression [cf. Annexe B, Rodriguez-Arco et al. (2013)]. Ces études de l'instabilité stick-slip sont importantes pour la conception des dispositifs utilisant des suspensions MR à grande concentration.

III-3. Cisaillement stationnaire : contraintes normales

Comme on l'a vu dans la section précédente, au-dessus d'un certain taux de cisaillement critique, on se situe dans la branche croissante de la courbe d'écoulement [cf. Fig. III-3] ; cette branche correspond à l'écoulement stationnaire et stable. Le comportement de la contrainte de cisaillement (ou de la viscosité) en fonction du taux de cisaillement et du champ magnétique appliqué est bien documenté dans la littérature. Nous avons déjà décrit ce comportement tout ou début de ce chapitre. Par contre les contraintes normales développées dans le cisaillement simple ont reçu moins d'attention malgré leur importance fondamentale et appliquée. De plus, les résultats expérimentaux rapportés ne sont pas en accord l'un avec l'autre : certains groupes trouvent les contraintes normales négligeables à fort taux de

cisaillement [de Vicente et al. (2002)], les autres trouvent des valeurs comparables à la contrainte de cisaillement [See and Tanner (2003); Laun et al. (2008)]. Ce désaccord et un manque de théorie rigoureuse nous a poussé à faire des études détaillées des contraintes normales dans une suspension MR cisailée entre les deux plans (plateaux d'un rhéomètre rotatif) en présence d'un champ magnétique perpendiculaire au plans.

Dans les expériences, nous avons utilisé des suspensions de particules de fer dispersées dans le kérosène à des fractions volumiques, Φ , allant de 10 à 33% et stabilisées par le stéarate d'aluminium. Les dépendances expérimentales de la force normale exercée par le fluide MR sur le disque du rhéomètre en taux de cisaillement imposée sont montrées sur Fig.III-7 pour des champs appliqués différents. On voit tout d'abord que la force normale est nulle en absence d'un champ magnétique et elle est positive en présence d'un champ et croît avec la valeur de l'intensité H_0 . La suspension repousse alors les deux plans du rhéomètre. Contrairement aux suspensions non-Browniennes et non-magnétiques, la force normale dans les suspensions magnétiques devient significative à assez faible concentration en particules, inférieure à 10% vol. La forme non-monotone des courbes sur la Fig. III-7 suggère trois régimes microstructuraux différents en fonction du taux de cisaillement appliqué : (i) les structures percolées alignées avec le champ magnétique (en absence de taux de cisaillement ou à très faibles taux de cisaillements, $\dot{\gamma} < 0,01 \text{ s}^{-1}$ lorsque la déformation est encore négligeable) : dans ce régime un plateau de la force normale est observé ; (ii) les structures sont inclinées par le cisaillement mais percolent toujours l'espace entre les deux plans : dans ce régime la force normale diminue ; (iii) à partir d'un taux de cisaillement correspondant au minimum des courbes, les structures se détachent des parois du rhéomètre et leur taille diminue progressivement avec le taux de cisaillement croissant : dans ce régime la force normale augmente à nouveau et arrive au plateau final à fort taux de cisaillement. L'existence de deux plateaux de contraintes normales avec les contraintes plus élevées au plateau initial est en accord avec des résultats expérimentaux de See and Tanner (2003); Laun et al. (2008). L'absence de ces deux plateaux dans les expériences de de Vicente et al. (2002) pourrait venir de faibles valeurs du champ appliqué : nous confirmons les faibles valeurs de la force normale (au voisinage de la limite de détection) dans la plage de champ magnétiques ($H_0 < 30 \text{ kA/m}$) utilisée par de Vicente et al. (2002).

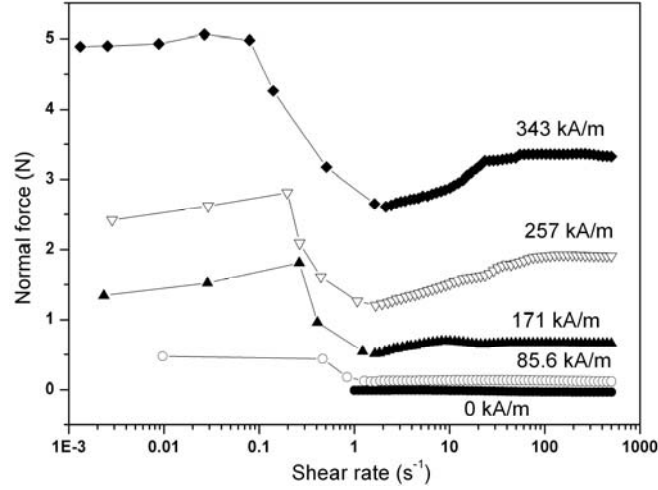


Fig. III-7. Les dépendances expérimentales de la force normale en fonction du taux de cisaillement pour une suspension de particules de fer dans le kérosène à la fraction volumique $\Phi=10\%$

A l'heure actuelle, nous ne sommes pas en mesure de modéliser l'évolution de la force normale dans toute la plage de taux de cisaillement. Dans ce qui suit nous calculons les contraintes normales et la force normale qui en résulte pour les deux plateaux observés sur la Fig. III-7, le cas du plateau final à haut taux de cisaillement étant le plus important pour des applications industrielles.

Notre hypothèse principale est que les contraintes normales ont deux mécanismes distincts, d'origine magnétique. D'une part, les agrégats inclinés par le cisaillement exercent un couple sur le fluide suspendant essayant de s'aligner avec le champ et générant une contrainte viscoélastique. D'autre part, les agrégats tendent à minimiser leur énergie magnétique et s'étirer suivant leur axe de symétrie. En absence de l'écoulement les agrégats remplissent le gap du rhéomètre et, étant confinés par les plans, repoussent ces plans et exercent ainsi une force normale positive. Dans la limite opposée de fort taux de cisaillement, les agrégats ne sont plus au contact avec les parois mais ils génèrent une différence de contraintes normales Maxwelliennes sur leur surface qui devraient induire les contraintes normales non-nulles dans la suspension. Dans toutes les situations, nous supposons que le tenseur de contraintes de la suspension est la somme d'un terme isotrope (pression p), de la contrainte viscoélastique, σ_{ik}^v et de la contrainte Maxwellienne, σ_{ik}^M :

$$\sigma = -p\delta_{ik} + \sigma_{ik}^v + \sigma_{ik}^M \quad (\text{III-7})$$

où δ_{ik} est le delta Kronecker.

Pour trouver la contrainte viscoélastique nous adaptons le modèle déjà développé en détails dans la Sec. II-3 pour des suspensions de fibres magnétiques aux suspensions de sphères. Brièvement, nous supposons les agrégats cylindriques de taille bien inférieure au gap du rhéomètre mais ayant le rapport d'aspect $L/A \gg 1$ de façon à pouvoir être considérés comme des corps minces. L'orientation des agrégats (l'angle θ qu'ils font avec le champ appliqué) dans l'écoulement ainsi que leur rapport d'aspect sont définies par les équations

couplées du bilan de couples et de forces longitudinales exercés sur les agrégats. Ce modèle nous donne les expressions suivantes pour la première et la seconde différence de contraintes normales viscoélastiques [López-López et al. (2010)] :

$$N_1 \equiv \sigma_{11}^v - \sigma_{22}^v = \frac{\Phi}{\Phi_a} \mu_0 H^2 \left[-\frac{1}{4} \kappa \sin(4\theta) + \frac{1}{2} \lambda \sin^2(2\theta) \right], \quad (\text{III-8a})$$

$$N_2 \equiv \sigma_{22}^v - \sigma_{33}^v = \frac{\Phi}{\Phi_a} \mu_0 H^2 \left[\frac{1}{2} \kappa \sin(2\theta) \cos^2 \theta - \frac{1}{4} \lambda \sin^2(2\theta) \right] \quad (\text{III-8b})$$

avec $\Phi_a \approx 0,64$ – la fraction volumique interne des agrégats, les coefficients κ et λ sont des fonctions du champ magnétique, dont les expressions sont donnés dans [López-López et al. (2010)]. A son tour, la contrainte Maxwellienne est donnée par:

$$\sigma_{ik}^M = -\frac{1}{2} \mu_0 H^2 \delta_{ik} + H_i B_k, \quad (\text{III-9})$$

où H_i et B_k sont les composantes de l'intensité et de l'induction du champ magnétique, respectivement, H est la valeur absolue de l'intensité du champ.

Pour obtenir la force normale exercée par la suspension sur le plan supérieur il est donc nécessaire d'intégrer la contrainte normale σ_{22} sur la surface totale du plan tournant. En utilisant les conditions aux limites standards pour les contraintes viscoélastiques et Maxwelliennes, nous arrivons à l'expression suivante pour cette grandeur sous l'hypothèse d'un champ magnétique homogène au sein de la suspension [López-López et al. (2010)] :

$$F = \left[\frac{1}{2} \mu_0 M_n^2 + (N_1 - N_2) \right] \pi R^2 \quad (\text{III-10})$$

Le premier terme entre crochets de cette équation correspond à la force magnétique venant des contraintes Maxwelliennes ; ce terme existe en présence et en absence de l'écoulement. Le second terme vient de la réponse viscoélastique de la suspension (le couple magnétique qui tend à réaligner les agrégats avec le champ) ; il est nul en absence de l'écoulement et possède la même forme que pour des fluides viscoélastiques non-magnétiques [Macosco (1994)].

Les dépendances théoriques et expérimentales de la force normale en fonction du champ magnétique appliqué sont montrées sur la Fig. III-8a et III-8b pour les plateaux respectivement à bas et à haut taux de cisaillement. On constate sur Fig. III-8a une bonne correspondance entre la théorie et les expériences en absence de l'écoulement confirmant l'importance des contraintes Maxwelliennes dans les suspensions MR. En présence d'un écoulement la théorie ne décrit que qualitativement les expériences [cf. Fig. III-8b]. En particulier, à fraction volumique 31,6%, notre théorie prédit une force normale assez proche de celle à 20,8% tandis que, dans les expériences; nous observons une augmentation assez grande de la force entre ces deux concentrations. Ce désaccord est probablement dû au fait

que la théorie ne prend pas en compte les interactions hydrodynamiques à courte portée et les collisions entre agrégats, qui, dans le régime concentré, amplifieraient considérablement la contrainte et induiraient une dépendance en Φ^2 (et d'ordres plus élevés) de la contrainte. Notons que la composante viscoélastique de la contrainte [2nd terme entre crochets de l'Eq. III-10 avec N_1 et N_2 donnés par Eqs. III-8] est environ 2,7 fois supérieure à la composante Maxwellienne pour une fraction volumique des particules de 10%. Cela montre qu'à fort taux de cisaillement, les deux mécanismes d'apparition des contraintes normales dans la suspension MR donnent des contributions inégales mais comparables.

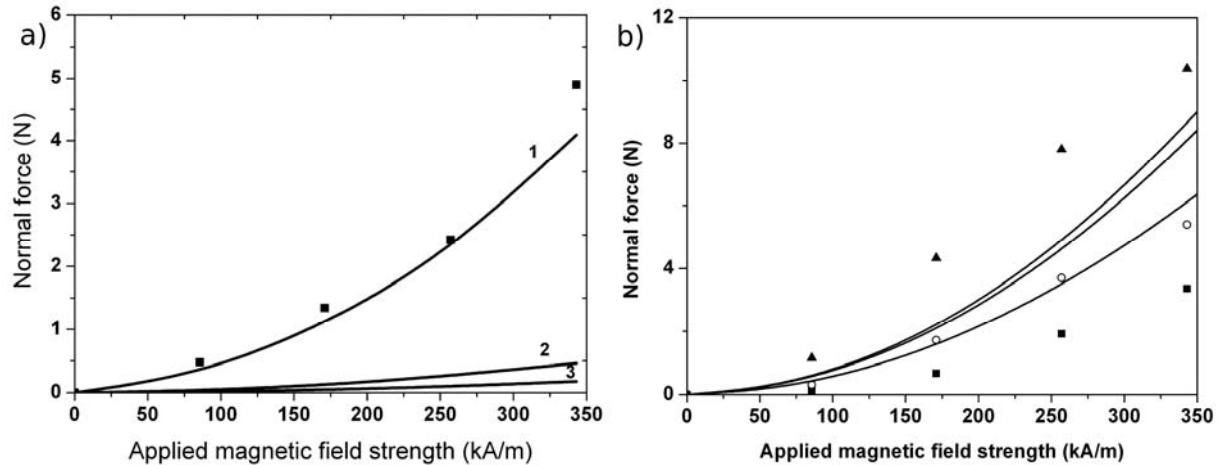


Fig. III-8. La force normale en fonction de l'intensité du champ magnétique appliqué pour les plateaux à bas taux de cisaillement (a) et à haut taux de cisaillement (b). Les points : expériences ; les lignes : théorie. La concentration de la suspension est de 10% vol pour la figure (a) et les séries des points expérimentaux et de lignes sur la figure (b) correspondent aux concentrations de 10, 20 et 31,6% vol dans l'ordre croissant de la force normale. Les lignes « 2 » et « 3 » sur la figure (a) correspondent aux contributions dues à l'inhomogénéité du champ magnétique généré dans le dispositif expérimental [ces effets sont analysés en détail dans López-López et al. (2010)] ; la ligne « 1 » - la force totale incluant la contribution principale [Eq. III-10] et les contributions auxiliaires décrites par les courbes « 2 » et « 3 ».

Notons finalement que parmi toutes les théories existantes prédisant le comportement rhéologique des suspensions magnétiques par l'approche hydrodynamique [cf. revue de Bossis et al. (2002)], notre modèle est le premier à donner un bon ordre de grandeur à la fois de la contrainte de cisaillement [cf. Sec. II-3] et des contraintes normales.

III-4. Cisaillement stationnaire : diffusion rotationnelle et effet magnétorhéologique « longitudinal »

Jusqu'à présent, partout dans le manuscrit nous avons considéré le comportement des fluides MR en présence d'un champ magnétique perpendiculaire aux parois du canal (du rhéomètre) et donc parallèle au gradient de vitesse. En cisaillement stationnaire, nous trouvons le comportement à seuil dans cette configuration. Dans le champ magnétique parallèle à l'écoulement, on s'attend à ce que les agrégats de particules soient orientés le long des lignes de courant et soient très longs (en théorie infiniment longs) parce qu'ils ne

subissent pas l'action des forces hydrodynamiques longitudinales. Dans ces conditions, la suspension devrait suivre un comportement Newtonien avec une certaine diminution de la viscosité. Cet effet n'est confirmé que pour des suspensions composées de particules faiblement magnétiques, comme les globules rouges du sang qui n'appartiennent pas à la classe des fluides MR [Tao and Huang (2011)]. Cependant, dans les suspensions MR, composées de particules fortement magnétisables, le niveau de contrainte dans le champ parallèle est relativement élevé et la suspension montre un comportement de Bingham ce qui est contradictoire avec l'hypothèse de l'alignement des agrégats dans la direction de l'écoulement [Shulman and Kordonski (1982), Kuzhir et al. (2003)]. Dans cette partie nous essaierons d'expliquer cet effet MR « longitudinal » en complétant les résultats théoriques par des expériences sur l'écoulement à travers un capillaire en présence d'un champ longitudinal. A part son intérêt académique cette étude est motivée par la plus grande facilité d'utilisation des champ longitudinaux dans des dispositifs MR permettant un design plus compact sans une perte significative de la réponse MR de la suspension par rapport aux conceptions utilisant des champs magnétiques perpendiculaires.

Il est évident que les contraintes élevées peuvent apparaître dans le champ longitudinal seulement si les structures MR sont désalignées par rapport aux lignes de courant. Par exemple, la contrainte de cisaillement générée par un agrégat respecte une loi d'échelle suivante : $\sigma \propto \eta_0 \dot{\gamma} r_e^2 < \cos^2 \theta \sin^2 \theta >$, avec θ – l'angle entre les agrégats et l'écoulement, r_e – le rapport d'aspect des agrégats [Batchelor (1971)]. Ainsi, une toute petite déviation de l'orientation des agrégats de la direction de l'écoulement pourrait générer une contrainte non-négligeable, si le rapport d'aspect est grand. Contrairement aux agrégats alignés par l'écoulement, un agrégat désaligné devrait posséder une longueur non-infinie définie par l'équilibre entre la force hydrodynamique longitudinale et la force magnétique cohésive. On s'attend ainsi que le rapport d'aspect de l'agrégat suive la même dépendance en taux de cisaillement que dans le cas d'un champ magnétique perpendiculaire, $r_e^2 \propto \dot{\gamma}^{-1}$ [cf. Sec. II-3]. Cette condition, vérifiée par notre théorie, pourrait expliquer l'apparition d'une contrainte seuil dynamique dans un champ longitudinal. La question principale maintenant est quel mécanisme est responsable du désalignement des agrégats. Notre hypothèse est que les agrégats peuvent dévier de la direction de l'écoulement à cause des interactions dipolaires avec les agrégats voisins. Comme les agrégats sont espacés de manière aléatoire, sous l'effet du cisaillement ils vont changer leur disposition et leur orientation l'un par rapport à l'autre, et ceci de manière irrégulière. Avec les interactions multi-corps, ceci peut induire une variation stochastique des forces dipolaires et des couples sur les agrégats et peut produire des fluctuations de leur orientation. Ce processus peut être vu comme une diffusion rotationnelle des agrégats. Cette diffusion aurait une origine magnétique à la différence de la diffusion rotationnelles Brownienne [van de Ven (1989)] ou celle induite par des collisions entre les particules allongées non-Browniennes sous l'effet d'un cisaillement [Folgar and Tucker (1984)]. Des couples stochastiques venant des interactions magnétiques multi-corps tendent à désorienter les agrégats, tandis que le cisaillement et le couple magnétique exercé par le champ externe tendent à les aligner dans le sens de l'écoulement. Les fluctuations de

l'orientation des agrégats ne sont pas nécessairement grandes et ne conduisent pas obligatoirement à des collisions entre agrégats. Dans ce cas il s'agira d'une diffusion rotationnelle relativement faible provoquée uniquement par les interactions dipolaires à longue portée. En support de cette hypothèse, de faibles fluctuations orientationnelles ont été récemment observées dans les expériences sur la cinétique d'agrégation des suspensions magnétiques diluées [Bossis et al. (2013)].

Nous allons maintenant estimer la contrainte seuil dynamique du fluide MR, dont les agrégats sont soumis aux oscillations stochastiques angulaires sous l'effet du cisaillement simple et du champ magnétique longitudinal. Les fluctuations de l'orientation des agrégats peuvent être vues comme une marche au hasard avec des sauts d'orientation d'amplitude moyenne $\Delta\theta$ et une durée moyenne Δt . L'intensité de ces fluctuations est mesurée par le coefficient de diffusion rotationnelle, qui, selon le modèle de la marche au hasard, respecte la loi d'échelle suivante [van de Ven (1989)] :

$$D_r \sim \frac{(\Delta\theta)^2}{\Delta t} \approx \langle \omega^2 \rangle \Delta t, \quad (\text{III-11})$$

où $\langle \omega^2 \rangle$ est la vitesse angulaire quadratique moyenne des agrégats.

La durée moyenne des sauts peut être estimée en considérant un déplacement relatif de deux agrégats voisins (espacés latéralement d'une distance d) dans l'écoulement de cisaillement : $\Delta t \sim 2L/(\dot{\gamma}d)$, avec $2L$ – la longueur des agrégats. L'amplitude des fluctuations orientationnelles est mesurée par un couple, T_{int} , créé par les interactions entre un agrégat et ses voisins et appelé par la suite le couple d'interaction. La vitesse angulaire quadratique moyenne peut être estimée comme $\langle \omega^2 \rangle \approx \langle T_{int}^2 \rangle / f_r^2$, avec $\langle T_{int}^2 \rangle$ – un couple d'interaction quadratique moyen et f_r – un coefficient de friction rotationnel. En estimant les deux quantités $\langle T_{int}^2 \rangle$ et f_r et prenant en compte que la dernière est proportionnelle au carré du rapport d'aspect ($f_r \propto r_e^2 \propto \dot{\gamma}^{-1}$), nous montrons que le coefficient de diffusion rotationnelle est linéaire en taux de cisaillement [Kuzhir et al. (2011-b)] :

$$D_r = C\dot{\gamma} \quad (\text{III-12})$$

avec C – une constante adimensionnelle proportionnelle au carré de la fraction volumique Φ des particules. Notons que la même dépendance en taux de cisaillement a été postulée par Folgar et Tucker (1984) pour la diffusion rotationnelle des particules-bâtonnets non-Browniennes, la diffusion étant induite par leurs collisions sous cisaillement. Cependant la physique est assez différente. Dans le cas non magnétique, la marche au hasard orientationnelle est dictée seulement par le taux de collision proportionnel au taux de cisaillement. Dans notre cas c'est un équilibre entre les forces dipolaires à longue portée et les forces hydrodynamiques qui produit la même loi d'échelle.

Afin d'évaluer la contrainte dans la suspension, nous devons tout d'abord déterminer la distribution des orientations des agrégats, ou plutôt le deuxième et le quatrième moment statistique $\langle e_i e_k \rangle$ et $\langle e_i e_k e_l e_m \rangle$, intervenant dans l'expression du tenseur de contraintes, où e_i est une projection du vecteur unitaire \mathbf{e} (aligné avec l'axe de symétrie de l'agrégat) sur un axe Ox_i , $i=1,2,3$. Ici l'axe Ox_1 est aligné avec la vitesse, l'axe Ox_2 – le long du gradient de vitesse et l'axe Ox_3 – le long de la vorticité. Les quantités $\langle e_i e_k \rangle$ et $\langle e_i e_k e_l e_m \rangle$ peuvent être déterminées en résolvant une série d'équations décrivant une évolution temporelle des moments statistiques $\langle e_i e_k \rangle$ couplées à une relation de fermeture quadratique [Doi and Edwards (1986)] : $\langle e_i e_k e_l e_m \rangle \equiv \langle e_i e_k \rangle \langle e_l e_m \rangle$. Pour un écoulement stationnaire, le problème se réduit à un système de quatre équations algébriques pour les quatre inconnues, $\langle e_1 e_2 \rangle, \langle e_1^2 \rangle, \langle e_2^2 \rangle, \langle e_3^2 \rangle$, dont la première peut être considérée comme un sinus moyen de l'angle entre les agrégats et l'écoulement et les trois dernières – comme les cosinus moyens quadratiques de l'angle entre l'agrégat et la vitesse, le gradient de vitesse et la vorticité, respectivement. Le rapport d'aspect, r_e , intervenant dans ces équations est obtenu par le bilan des forces hydrodynamique longitudinales et des forces attractives magnétiques de la même manière que pour des suspensions de fibres [cf. Sec. II-3]. Dans la plage de champ magnétique, $H < 15$ kA/m, et de concentrations, $\Phi < 0,3$, le problème admet, avec une erreur de 10%, une solution analytique approximative suivante [Kuzhir et al. (2011-b)] :

$$\langle e_1 e_2 \rangle \approx \frac{1}{8} \alpha \left(\frac{\Phi \mu_0 \chi_a^2 H^2}{\Phi_a^2 \sigma_m} \right)^2 \quad (\text{III-13a})$$

$$\langle e_2^2 \rangle = \langle e_3^2 \rangle \approx \frac{1}{32} \alpha \left(\frac{\Phi \mu_0 \chi_a^2 H^2}{\Phi_a^2 \sigma_m} \right)^4 \quad (\text{III-13b})$$

$$\langle e_1^2 \rangle \approx 1 - \frac{1}{16} \alpha \left(\frac{\Phi \mu_0 \chi_a^2 H^2}{\Phi_a^2 \sigma_m} \right)^4 \quad (\text{III-13c})$$

où α est un paramètre ajustable, $\Phi_a \approx \pi/6$ est la fraction volumique interne des agrégats avec des particules formant un réseau cubique simple, χ_a est la susceptibilité magnétique de l'agrégat et σ_m est la force magnétique (normalisée par la section transversale des particules) entre deux particules dans l'agrégat. Les deux dernières quantités sont fonctions du champ magnétique externe H et sont calculées par simulations numériques des équations de Maxwell pour le champ magnétique stationnaire (logiciel FEMM).

Par analogie à des suspensions de fibres, nous calculons la contrainte de cisaillement à l'aide des relations bien connues et développées pour des suspensions diluées et semi-diluées des particules anisotropes [Brenner (1974), Pokrovskiy (1978)]. En remplaçant le rapport d'aspect des agrégats par une relation appropriée, nous démontrons que la contrainte de

cisaillement respecte bien la loi de Bingham, $\sigma = \sigma_Y + \eta\dot{\gamma}$, dans le champ longitudinal, avec la contrainte seuil dynamique donnée par l'expression approchée suivante :

$$\sigma_Y \approx \underbrace{\Phi \sigma_m \langle e_1 e_2 \rangle \langle e_1^2 \rangle}_{\text{contrainte hydrodynamique}} + \underbrace{\frac{3}{2} \alpha \frac{\Phi^3}{\Phi_a^4} \frac{(\mu_0 \chi_a^2 H^2)^2}{\sigma_m} \frac{\langle e_1 e_2 \rangle^2}{\langle e_1^2 \rangle}}_{\text{contrainte "diffusive"}} \quad (\text{III-14})$$

Le premier terme de cette équation correspond à la partie hydrodynamique de la contrainte générée par les agrégats, le second terme vient des couples aléatoires d'interaction et conventionnellement défini comme la contrainte « diffusive ».

Afin de valider notre théorie nous avons conduit une étude expérimentale détaillée sur l'écoulement de la suspension magnétique en présence d'un champ magnétique longitudinal. A cause des contraintes expérimentales, la réalisation des écoulements de cisaillement simple avec un champ magnétique aligné avec les lignes de courant est assez problématique. C'est pourquoi nous avons dû utiliser un écoulement de Poiseuille à travers un canal cylindrique au lieu d'un écoulement de cisaillement simple étudié théoriquement. Le taux de cisaillement varie dans la section transversale du canal dans l'écoulement de Poiseuille. Cependant utilisant notre modèle, nous avons estimé que la variation du taux de cisaillement le long des agrégats était négligeable, à l'exception d'une région centrale étroite. On s'attend donc à ce que le comportement rhéologique observé dans l'écoulement de Poiseuille soit similaire à celui obtenu dans un cisaillement simple avec un profil linéaire de vitesse. Les courbes d'écoulement expérimentales [Kuzhir et al. (2011-b)] (qui ne sont pas montrées ici par souci de brièveté), obtenues dans l'écoulement capillaire dans le champ magnétique longitudinal, sont linéaires et peuvent être interpolées par une loi rhéologique linéaire, $\sigma = \sigma_Y + \eta\dot{\gamma}$, similaire à celle prédite par notre modèle.

Les dépendances théoriques et expérimentales de la contrainte seuil dynamique, σ_Y , en champ magnétique sont présentées sur la Fig. III-9a pour les suspensions magnétiques de différentes fractions volumiques. Nous avons ajusté les dépendances expérimentales avec la loi théorique [Eq. (III-14)] par une méthode de moindres carrés avec un seul paramètre ajustable $\alpha \approx 1,5$. Comme on le voit sur la Fig. III-9a, la contrainte seuil augmente avec l'intensité du champ. Cette dépendance croissante vient des deux mécanismes suivants. Premièrement, les interactions magnétiques entre agrégats augmentent avec le champ. Cela conduit à une amplification des fluctuations de l'orientation des agrégats et donc à une dissipation visqueuse plus élevée. Ce mécanisme apparaît dans l'Eq. (III-14) au travers du moment statistique $\langle e_1 e_2 \rangle$ – fonction croissante de l'intensité du champ [Eq. (III-13a)]. Deuxièmement, les interactions magnétiques entre particules, composant les agrégats, augmentent aussi avec l'augmentation du champ. Les agrégats résistent davantage aux forces destructives de cisaillement, leur longueur augmente avec le champ, leurs désorientations génèrent donc des contraintes plus élevées.

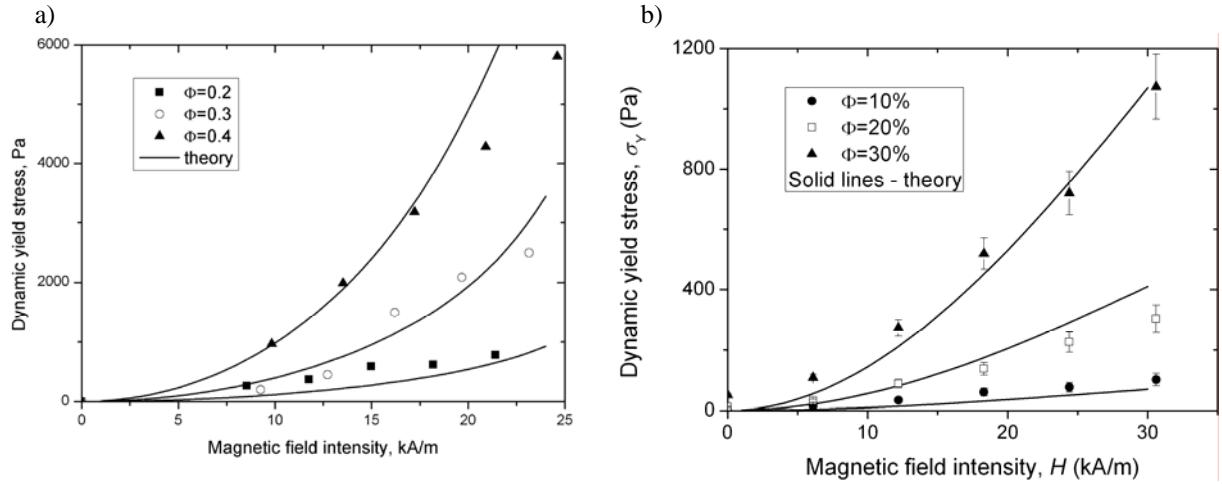


Fig. III-9. Dépendances théoriques et expérimentales de la contrainte seuil dynamique du fluide MR en fonction du champ magnétique à des fractions volumiques différentes et pour deux configurations différentes : le champ parallèle à la vitesse (a) et le champ parallèle à la vorticité (b). Points : expériences ; lignes : ajustement des données exp riimentales par la théorie

La dépendance de la contrainte seuil dynamique en fonction de la concentration de particules est présentée sur la Fig. III-10a pour un champ magnétique, $H=15$ kA/m. Les valeurs théoriques de la contrainte seuil ont été calculées en utilisant la même valeur du paramètre ajustable, $\alpha=1,5$. Nous constatons un accord raisonnablement bon avec les expériences. Comme on le voit sur la Fig. III-10a, la théorie et les expériences montrent que la contrainte seuil augmente avec la concentration plus rapidement que linéairement. Ce comportement non-linéaire peut être facilement expliqué par les interactions magnétiques entre agrégats amplifiées par la concentration de la suspension. Plus précisément, la distance moyenne entre agrégats et, par conséquent, le couple d'interaction magnétique augmente avec la fraction volumique des particules. Les agrégats sont donc soumis à des fluctuations plus fortes de leur orientation et génèrent une plus forte dissipation visqueuse. Quantitativement, la contrainte hydrodynamique (la contribution la plus importante à la contrainte seuil) est égale à $\Phi f^m \langle e_1 e_2 \rangle \langle e_1^2 \rangle$, avec $\langle e_1^2 \rangle \sim 1$ et $\langle e_1 e_2 \rangle \propto \Phi^2$ selon les Eqs. (III-13a) et (III-13c). Ainsi, la contrainte hydrodynamique et la contrainte seuil varient comme $\sigma_y \propto \Phi^3$. Il est remarquable que dans le champ magnétique perpendiculaire à l'écoulement (et parallèle au gradient de vitesse), on n'a jamais observé un effet de concentration autant fort. Ceci est probablement parce que dans le champ perpendiculaire la réponse MR est davantage régie par les interactions magnétiques entre le champ externe et l'agrégat (résultant en un fort couple magnétique), tandis que dans le champ longitudinal, l'effet MR est induit par les interactions dipolaires entre agrégats.

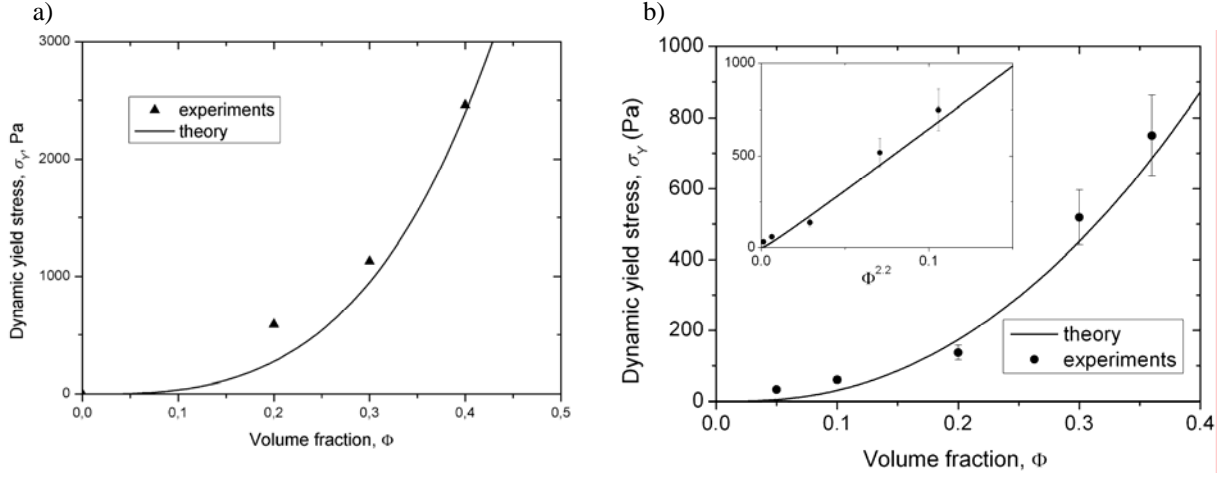


Fig. III-10. Dépendances théoriques et expérimentales de la contrainte seuil dynamique du fluide MR en fonction de la fraction volumique des particules pour un champ magnétique $H_0=15$ kA/m et pour deux configurations différentes : le champ parallèle à la vitesse (a) et le champ parallèle à la vorticité (b). Points : expériences ; lignes : ajustement des données expérimentales par la théorie.

Notons finalement que nous avons mis en évidence les comportements équivalents dans le cas où le champ magnétique est orienté suivant la vorticité de l'écoulement. Expérimentalement, cette configuration a été réalisée un à l'aide d'un rhéomètre rotatif à contrainte imposée dans la géométrie Couette cylindrique en présence d'un champ parallèle à l'axe des cylindres et à la vorticité du fluide. Les mesures ont confirmé un effet MR important dans cette géométrie malgré l'attente « classique » d'avoir les agrégats de particules parallèles à la vorticité et influençant donc faiblement la rhéologie de la suspension. L  encore, le désalignement des agrégats et leurs fluctuations stochastiques est probablement la cause de cette réponse rhéologique élevée. Le modèle théorique présenté dans cette section, a été adapté au cas du champ magnétique aligné avec la vorticité. Les résultats expérimentaux et théoriques sont présentés sur les Figs. III-9b et III-10b. Ces résultats sont décrits en détails dans [Kuzhir et al. (2014)] Ici nous nous allons seulement constater un comportement en $\Phi^{2.2}$ de la contrainte seuil pour cette géométrie se situant entre celui, en Φ^1 - $\Phi^{1.5}$, pour le champ parallèle au gradient de vitesse, et celui, en Φ^3 pour le champ parallèle à la vitesse.

III-5. Conclusions

Nous avons étudié divers problèmes concernant rhéologie des suspensions de particules magnétiques sphériques. Résumons maintenant les principaux résultats.

Tout d'abord nous avons étudié la déformation élastique de cisaillement de la suspension MR en présence d'un champ magnétique perpendiculaire aux plans confinant la suspension (en pratique, les plateaux du rhéomètre). Dans le modèle théorique, nous avons supposé des structures particulières percolées, qui s'inclinent et s'étendent sous l'effet du cisaillement imposé par le déplacement relatif des plans. Le cisaillement a deux effets sur le comportement des structures. D'une part un désalignement (d  à l'inclinaison) des agrégats

par rapport à la direction du champ induit un couple magnétique résistant au cisaillement. D'autre part l'extension des agrégats inclinés cause une rupture des contacts entre particules suivie de leur légère séparation (éloignement) au sein des agrégats. Cette séparation crée des forces entre les particules tendant à les rapprocher. En supposant une structure en colonnes de type BCT nous avons relié sa déformation à la variation de sa perméabilité magnétique macroscopique, prenant ainsi en compte les deux effets de rotation et d'extension des agrégats en présence d'une contrainte de cisaillement. Nous avons confirmé que l'effet des ruptures locales est prédominant dans le cas actuel des particules magnétiques ayant une forte perméabilité magnétique [López-López et al. (2012)]. Quantitativement, la théorie sous-estime la contrainte seuil statique d'environ de 50% ce que pourrait être lié à l'existence des structures en zigzag pouvant augmenter la valeur de la déformation critique et donc de la contrainte seuil.

Ensuite, nous nous sommes intéressés au cisaillement simple dans le régime d'écoulement continu à faible taux de cisaillement. Nous avons mis en évidence des courbes d'écoulement non-monotones, ayant une section initiale décroissante suivie d'un minimum local à $\dot{\gamma} \sim 1 \text{ s}^{-1}$ et d'une partie croissante. L'écoulement était alors instable (et ne devenait jamais stationnaire) pour un taux de cisaillement imposé constant appartenant à la branche décroissante de la courbe d'écoulement : la contrainte oscillait de manière régulière avec une période correspondant à la période spatiale entre les agrégats formés sous champ magnétique. Nous avons aussi observé une localisation du cisaillement dans le plan médian entre les deux plans du rhéomètre. Parmi les deux scénarios possibles (structural et frictionnel) de cette instabilité stick-slip, nous avons retenu le premier comme principal et le second comme un mécanisme supplémentaire du stick-slip. La modélisation de la fracture et de la recombinaison périodique des agrégats, sans prendre en compte la friction solide entre particules nous a permis de reproduire la forme correcte du signal temporel de la contrainte [López-López et al. (2013)]. Cependant le modèle sous-estime l'amplitude d'oscillation ce qui pourrait être corrigé en incluant le frottement solide entre particules. Une instabilité stick-slip a aussi été observée dans l'écoulement de Poiseuille [Rodríguez-Arco et al. (2013)].

En augmentant le taux de cisaillement on arrive sur la branche croissante de la courbe d'écoulement, où le cisaillement devient stable et appartient au régime stationnaire. En présence d'un champ perpendiculaire aux parois du rhéomètre nous observons le comportement à seuil usuel mais, en plus, nous mesurons une force normale positive repoussant les plans du rhéomètre. Cette force évolue avec le taux de cisaillement et possède deux plateaux, le premier à bas taux de cisaillement et le second à fort taux de cisaillement. Nous supposons deux mécanismes d'apparition de cette force, tous les deux ayant une origine magnétique. D'une part, les agrégats inclinés par le cisaillement exercent un couple sur le fluide suspendant (essayant de s'aligner avec le champ) et génèrent une contrainte viscoélastique. D'autre part, les agrégats tendent à minimiser leur énergie magnétique et à s'étirer suivant leur axe de symétrie générant des contraintes Maxwelliennes. Le second mécanisme est entièrement responsable de la force normale en absence de l'écoulement ; tandis qu'à fort taux de cisaillement, c'est le premier mécanisme qui domine. Notre modèle

prédit quantitativement les valeurs de la force normale au plateau initial et qualitativement au plateau final, le désaccord pouvant venir de non prise en compte des interactions entre agrégats [López-López et al. (2010)].

Dans toutes les études précédentes nous avons négligé les interactions entre agrégats ou nous les avons considérées dans le cadre d'une théorie de champ moyen donnant une correction non-significative à l'aimantation de la suspension. Si, en négligeant ces interactions, il était encore possible d'expliquer la réponse des suspensions MR (composées de fibres ou de sphères) dans le champ perpendiculaire, ce n'est plus le cas pour des champs parallèles à la vitesse où à la vorticité de l'écoulement. Nous expliquons l'existence de l'effet MR dans le champ parallèle par les interactions magnétiques entre agrégats induisant leur désalignement par rapport à la vitesse (vorticité) et des oscillations stochastiques de leur orientation. Les fluctuations de l'orientation sont modélisées comme un processus de la diffusion rotationnelle. La diffusivité rotationnelle, D_r , est estimé à l'aide d'un modèle de marche au hasard donnant une relation linéaire avec le taux de cisaillement, $D_r = C\dot{\gamma}$. En utilisant la théorie de diffusion, nous avons obtenu la distribution d'orientation des agrégats et la contrainte de cisaillement de la suspension, respectant la loi de Bingham, $\sigma = \sigma_y + \eta\dot{\gamma}$, observée dans les expériences. La théorie et les expériences révèlent une forte dépendance en concentration ($\sigma_y \propto \Phi^3$ et $\sigma_y \propto \Phi^{2.2}$ pour le champ parallèle, respectivement à la vitesse et à la vorticité) qu'on attribue à la forte dépendance de la diffusivité en la concentration. En effet, une augmentation de la fraction volumique des particules diminue l'espacement latéral moyen entre agrégats et, par conséquent, amplifie les interactions magnétiques entre eux [Kuzhir et al. (2011-b) ; Kuzhir et al. (2014) ; Bossis et al. (2013)]. A côté du mécanisme proposé, il peut exister d'autres scénarios expliquant cet effet MR « longitudinal », comme, par exemple, la formation/destruction périodique de ponts entre les agrégats alignés. La visualisation des structures MR sous écoulement reste, malheureusement, problématique ; les simulations numériques par dynamique Stokésienne pourraient permettre de mieux comprendre ce phénomène.

CHAPITRE IV. SEPARATION MAGNETIQUES DE NANOPARTICULES

La séparation magnétique est un processus de rétention de particules magnétisables par l'application d'un champ magnétique suivi de la séparation de ces particules du flux d'un fluide suspendant. La séparation magnétique est utilisée dans les procédés d'enrichissement des minerais [Svoboda (2004)], ainsi que pour la séparation des cellules et des molécules biologiques [Zborowsky and Chalmers (2008)]. Récemment cette technique a été jugée prometteuse pour la purification de l'eau des micropolluants tels que les métaux lourds, les hydrocarbures aromatiques polycycliques, etc. [Ambashta and Sillanpää (2010)]. L'idée consiste à adsorber un micropolluant donné sur la surface des particules magnétiques (spécialement fonctionnalisée pour la reconnaissance du polluant), extraire les particules magnétiques à l'aide d'un champ magnétique, laver les particules du polluant et réinjecter les particules lavées dans le nouveau cycle de purification. Les études actuelles dans ce domaine sont davantage concentrées sur l'aspect chimique du problème : l'adsorption des différents polluants sur les particules fonctionnalisées. L'aspect physique de la séparation reçoit moins d'attention.

Jusqu'à présent la séparation magnétique de particules de taille nanométrique a été considéré inefficace à cause de leur fort mouvement Brownien empêchant leur capture par un filtre magnétique. L'idée clé de notre travail est que les interactions magnétiques relativement fortes entre nanoparticules peuvent provoquer une transition de phase colloïdale de type « gaz-liquide » amplifiant considérablement l'efficacité du captage. Afin de vérifier cette hypothèse nous allons étudier le captage de nanoparticules magnétiques par un collecteur isolé (microsphère magnétique) en absence [Sec. IV-1] et en présence d'un écoulement [Sec. IV-2]. Puis nous allons nous rapprocher du cas réel de la séparation magnétique et étudier la capture de nanoparticules par des collecteurs multiples formant un milieu poreux [Sec. IV-3]. L'aspect chimique du système de purification par assistance magnétique a été étudié par Cécilia Magnet dans le cadre de sa thèse de doctorat que j'ai encadrée. Elle a obtenu des résultats préliminaires sur la purification de l'eau des ions nickel en utilisant les nanoparticules d'un ferrofluide aqueux classique, i.e. non spécialement fonctionnalisée pour l'adsorption du polluant [Magnet (2013)].

IV-1. Capture de nanoparticules par un collecteur isolé en absence d'écoulement

L'étude de la capture de nanoparticules par un collecteur isolé (une microsphère magnétique) a été réalisée en visualisant la suspension à l'aide d'un microscope optique. Sous l'effet d'un champ magnétique externe homogène les nanoparticules présentes dans la suspension se concentrent autour de la microsphère magnétique dans la direction du champ magnétique. Ainsi, la concentration en nanoparticules dans la suspension diminue au cours du

temps tandis que celle autour de la microsphère augmente, il est alors possible d'observer un changement de contraste dans la suspension.

Le dispositif utilisé est un microscope optique à transmission Carl Zeiss Photomicroscope III équipé d'une caméra CMOS Pixellnk PL-B742U permettant l'acquisition des images observées. Pour générer un champ magnétique externe des bobines de Helmholtz sont placées de part et d'autre du microscope. Un ferrofluide aqueux est synthétisé par co-précipitation de sels de fer en milieu alcalin [Rosensweig (1985)] suivie d'une stabilisation stérique de nanoparticules par un tensioactif amphiphile – l'acide oléique et l'oléate d'ammonium [Bica et al. (2007) ; Wooding et al. (1991)]. Ces nanoparticules forment des clusters quasi-sphériques de taille moyenne 62 nm, comme on le voit par microscopie électronique à transmission (TEM) et par diffusion dynamique de lumière (DLS) [Magnet (2013)]. Les échantillons finaux sont préparés en diluant le ferrofluide aux concentrations voulues (allant de 0,005%vol à 0,32% vol) puis en rajoutant des particules sphériques de nickel de diamètre moyen $d_m=5\mu\text{m}$. Ces dernières jouent le rôle de capteurs de nanoparticules. On place l'échantillon à étudier dans une cavité étanche formée par deux lames de verre séparées l'une de l'autre par des particules de poly-méthacrylate de méthyle (PMMA) de diamètre 31 μm .

Lorsqu'une microparticule magnétique est soumise à un champ magnétique externe, elle s'aimante et modifie les lignes de champ autour d'elle. Ainsi, il apparaît des zones d'attraction dipolaires dans la direction du champ magnétique et des zones de répulsion dans la direction perpendiculaire. Le milieu environnant la microparticule contient des nanoparticules magnétiques, ces dernières, par interactions dipolaires vont migrer dans les zones d'attraction de la microsphère et former des zones denses autour de celle-ci dans la direction du champ magnétique. Ces zones ressemblent à des nuages et sont par la suite appelées « nuages de nanoclusters ». Au cours du temps, ces nuages vont s'agrandir toujours dans la direction du champ magnétique et la concentration volumique en nanoparticules va augmenter à l'intérieur des nuages et diminuer dans le milieu environnant.

A titre d'exemple nous montrons sur la Fig. IV-1 l'évolution de la forme des nuages de nanoclusters en fonction de la concentration initiale Φ_0 de la suspension pour différents intervalles de temps à partir du moment de l'application du champ. La taille ainsi que l'épaisseur des nuages augmentent avec la concentration initiale en nanoclusters. L'augmentation du volume des nuages de nanoclusters est due au renforcement des interactions dipolaires entre les nanoclusters avec une augmentation de leur concentration. Un effet similaire est observé lors de l'augmentation du champ magnétique appliqué pour une concentration initiale Φ_0 fixée. De plus, pour les temps d'observation les plus longs, nous observons des nuages complètement opaques avec une frontière distincte avec le milieu environnant [cf. l'image sur Fig. IV-5]. Ceci nous indique que les nanoclusters se condensent en une phase concentrée dont la fraction volumique est de plusieurs dizaines de pourcents. Nous supposons qu'il s'agit d'une transition de phase de type « gaz-liquide » ayant lieu soit au voisinage de la microsphère (ou le champ magnétique est plus élevé) soit dans tout le volume de la suspension. Dans le dernier cas il s'agit de la séparation de phase du colloïde

magnétique, qui se manifeste par une apparition d'agrégats allongés micrométriques composés de nanoclusters nanométriques.

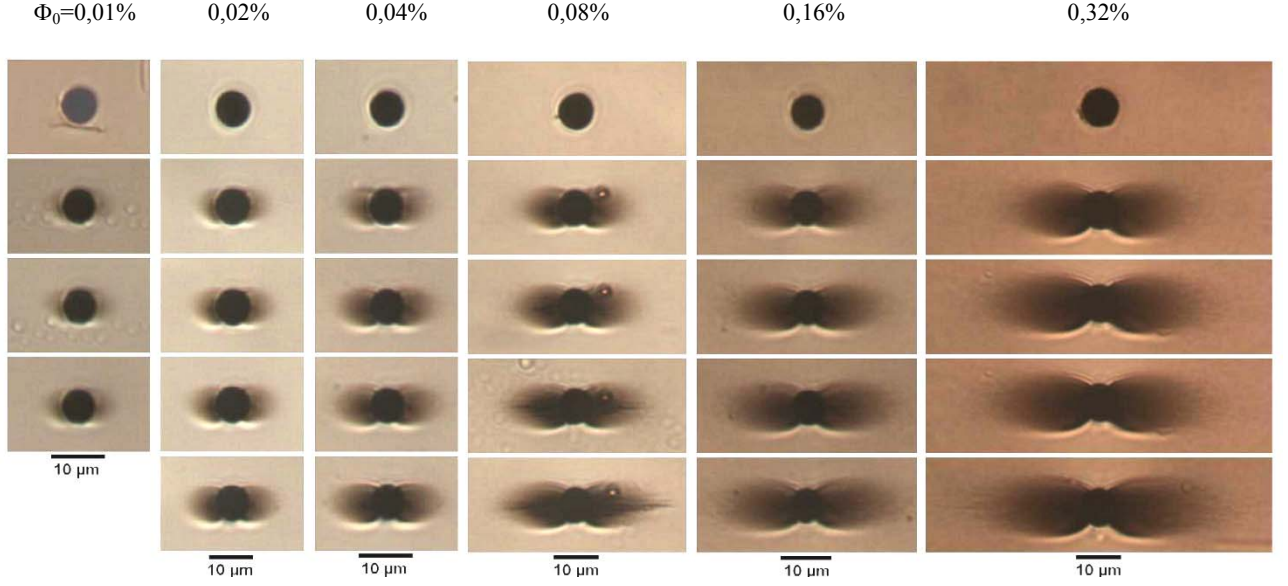


Fig. IV-1. Influence de la concentration volumique initiale Φ_0 en nanoclusters sur la taille des nuages de nanoclusters. L'intensité du champ magnétique est $H_0=16$ kA/m. La séquence d'images correspond aux différents temps : 0, 5, 10, 15 et 20 min.

Dans ce qui suit, nous allons développer un modèle théorique permettant de prédire l'effet du champ et de la concentration initiale sur la forme et la taille des nuages (donc sur l'efficacité du captage) en tenant compte de la transition de phase colloïdale. Tout d'abord pour établir le comportement du colloïde magnétique en présence d'un champ magnétique nous aurons besoin des expressions pour les variables d'état intensives telles que, le potentiel chimique des nanoclusters $\xi(H, \Phi)$ et la pression osmotique $\Pi(H, \Phi)$, toutes les deux en fonction du champ magnétique local H et de la concentration local Φ . Sous l'hypothèse que la suspension magnétique reste homogène (ne forme pas d'agrégats) et isotrope, ces expressions s'écrivent [Magnet et al. (2012)] :

$$\xi = k_B T \left[\ln \frac{\lambda^3}{V_n} + \ln \Phi + \Phi \frac{8 - 9\Phi + 3\Phi^2}{(1 - \Phi)^3} - \alpha \frac{\partial \chi}{\partial \Phi} \right] \quad (\text{IV-1})$$

$$\Pi = \frac{k_B T}{V_n} \left[\Phi \frac{1 + \Phi + \Phi^2 - \Phi^3}{(1 - \Phi)^3} - \alpha \Phi^2 \frac{\partial (\chi / \Phi)}{\partial \Phi} \right] \quad (\text{IV-2})$$

avec $k_B=1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K – la constante de Boltzmann, T – la température absolue, λ – la longueur d'onde de Broglie des nanoclusters, $V_n=4\pi r_n^3/3$ – le volume d'un nanocluster de rayon r_n , χ – la susceptibilité magnétique de la suspension et α – le paramètre d'interaction dipolaire représentant le rapport de l'énergie magnétique d'un nanocluster à l'énergie thermique :

$$\alpha = \frac{\mu_0 H^2 V_n}{2k_B T} \quad (\text{IV-3})$$

La susceptibilité magnétique χ intervenant dans les Eqs. (IV-1) et (IV-2) est une fonction de la concentration Φ des nanoclusters obtenue à partir de la théorie de champ moyen de Looyenga-Landau-Lifshitz [Looyenga (1965); Landau and Lifshitz (1984)] qui donne un accord raisonnable avec les expériences pour des particules magnétiques de susceptibilité $\chi_n \leq 10$ et dans une large plage de leur concentration:

$$(\chi + 1)^{1/3} = \Phi(\chi_n + 1)^{1/3} + (1 - \Phi)(\chi_s + 1)^{1/3} \approx 1 + \Phi[(\chi_n + 1)^{1/3} - 1] \quad (\text{IV-4})$$

avec $\chi_s \approx 0$, la susceptibilité magnétique du solvant (eau dans notre cas).

Le comportement des deux phases de la suspension de nanoclusters à l'équilibre est gouverné par l'égalité de leurs températures, potentiels chimiques et pressions osmotiques [Landau and Lifshitz (1980) ; Russel et al. (1989)], les deux dernières conditions s'écrivent:

$$\xi(\Phi_L, \alpha) = \xi(\Phi_G, \alpha) \quad (\text{IV-5a})$$

$$\Pi(\Phi_L, \alpha) = \Pi(\Phi_G, \alpha) \quad (\text{IV-5b})$$

où « L » désigne la phase liquide et « G » la phase gazeuse.

Le système des deux équations (IV-5) est résolu numériquement, ce qui donne les concentrations Φ_L et Φ_G en fonction du paramètre α relié au champ magnétique. Le diagramme de phase α - Φ des nanoclusters de susceptibilité magnétique $\chi_n \approx 9,3$ (estimée par des mesures de l'aimantation) est représenté sur la Fig. IV-2. Le point critique est le minimum de la courbe binodale, il correspond au paramètre du champ magnétique $\alpha_c \approx 2,3$ et à la fraction volumique en nanoclusters $\Phi_c \approx 0,13$. La courbe binodale et la ligne $\alpha = \alpha_c$ divisent le diagramme en quatre régions correspondant à une phase gazeuse, une phase liquide, un mélange liquide/gaz et un état supercritique pour $\alpha < 2,3$ où la transition de phase ne peut avoir lieu.

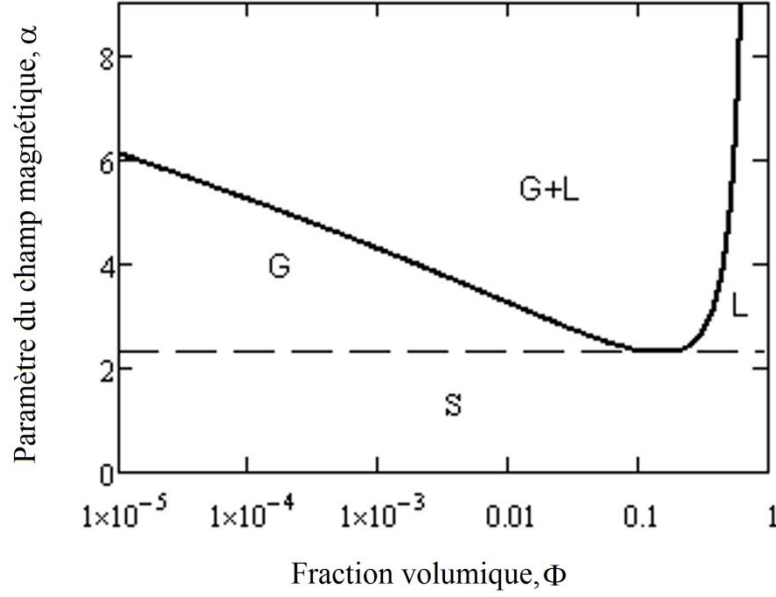


Fig. IV-2. Diagramme de phase α - Φ d'une suspension de nanoclusters magnétiques. Les deux courbes (traits pleins et traits en pointillés) divisent le diagramme en quatre régions : phase gazeuse G, phase liquide L, état supercritique S et mélange liquide/gaz G+L. La courbe en pointillés correspond au champ magnétique critique $\alpha_c \approx 2,3$.

On revient maintenant au problème de l'accumulation des nanoclusters autour d'une microparticule aimantée par le champ magnétique externe. On introduit un système de coordonnées polaires (r, θ) dont l'origine est placée dans le centre de la microparticule et l'angle θ est compté à partir de la direction du champ magnétique appliqué. La coordonnée radiale ainsi que toutes autres dimensions sont adimensionnées par le rayon r_m de la microsphère. Ici il faut différencier un cas où la transition de phase se fait uniquement au voisinage d'une microparticule du cas où elle se fait dans tout le volume du colloïde. Ces deux cas sont traités séparément en sous-sections A et B où les résultats théoriques sont comparés aux résultats de la visualisation.

A. Transition de phase au voisinage de la microsphère

Dans le premier cas, la suspension de nanoclusters atteint l'équilibre thermodynamique local lorsque le potentiel chimique devient homogène dans toute la suspension : $\xi(r, \theta) = cte$ [Landau and Lifshitz (1980)]. Dans une suspension de volume infini, la concentration en nanoclusters à une distance infinie, $r \rightarrow \infty$, est égale à la concentration volumique initiale en nanoclusters Φ_0 en absence de champ magnétique. En présence d'un champ externe d'intensité $H = H_0$, à $r \rightarrow \infty$ ($\alpha = \alpha_0$ à $r \rightarrow \infty$), le potentiel chimique à l'infini est défini comme : $\xi_0 = \xi(\Phi_0, \alpha_0)$. Il permet de calculer la concentration en nanoclusters $\Phi(r, \theta)$ en chaque point de la suspension par la relation :

$$\xi[\Phi(r, \theta), \alpha(r, \theta)] = cte = \xi_0 = \xi(\Phi_0, \alpha_0) \quad (IV-6)$$

où $\alpha_0 = \mu_0 H_0^2 V_n / (2k_B T)$ est le paramètre magnétique à l'infini pour lequel le champ magnétique est égal au champ magnétique externe H_0 ; $\alpha(r, \theta) = \mu_0 H^2(r, \theta) V_n / (2k_B T)$ est le paramètre magnétique au point de coordonnées (r, θ) . La distribution du champ magnétique autour de la microsphère $H(r, \theta)$ est donnée par la solution connue des équations de Maxwell en négligeant la présence de nuages (approximation de premier ordre non-inductive). L'équation transcendante (IV-6) est résolue numériquement pour la fonction désirée $\Phi(r, \theta)$ décrivant le profil de concentration.

Le nuage est considéré comme une phase « liquide » de la suspension condensée autour de la microsphère. La phase « gazeuse » correspond donc au milieu environnant. Le bord du nuage correspond ainsi à l'interface distincte entre les phases liquide et gazeuse. Mathématiquement il est défini comme la surface pour laquelle le champ magnétique est constant et égal au champ magnétique critique H_c correspondant à la transition de phase. Ce champ magnétique, correspondant au paramètre, $\alpha_c = \mu_0 H_c^2 V_n / (2k_B T)$, est obtenu à partir de l'égalité du potentiel chimique à l'infini et au bord du nuage, en fonction de la concentration initiale Φ_0 et du champ magnétique externe α_0 . Le champ critique $\alpha_c(\alpha_0, \Phi_0)$ nous permet de retrouver l'équation décrivant la forme du nuage [Magnet et al. (2012)] :

$$R(\theta) = \left[\frac{1 + 3 \cos^2 \theta}{(1 - 3 \cos^2 \theta) + \left[(1 - 3 \cos^2 \theta)^2 + (1 + 3 \cos^2 \theta)(\alpha_c / \alpha_0 - 1) \right]^{1/2}} \right]^{1/3} \quad (\text{IV-7})$$

avec $R(\theta)$ – la coordonnée radiale (normalisée par le rayon r_m de la microsphère) correspondant au bord du nuage.

Afin de quantifier la taille du nuage on introduit la notion de sa longueur, L , comme étant une distance le long de l'axe de symétrie à partir de la surface de la microsphère jusqu'à l'extrémité du nuage. Cette distance est normalisée par le rayon de la microsphère : $L = R(0) - 1$. La dépendance de la longueur du nuage en fonction de la fraction volumique initiale en nanoclusters Φ_0 est représentée sur la Fig. IV-3a pour un champ magnétique externe $H_0 = 14$ kA/m. La figure IV-3b représente la dépendance de la longueur du nuage en fonction de l'intensité du champ magnétique pour une fraction volumique initiale en nanoclusters $\Phi_0 = 0,08\%$. On a reporté sur les deux figures les dépendances théoriques.

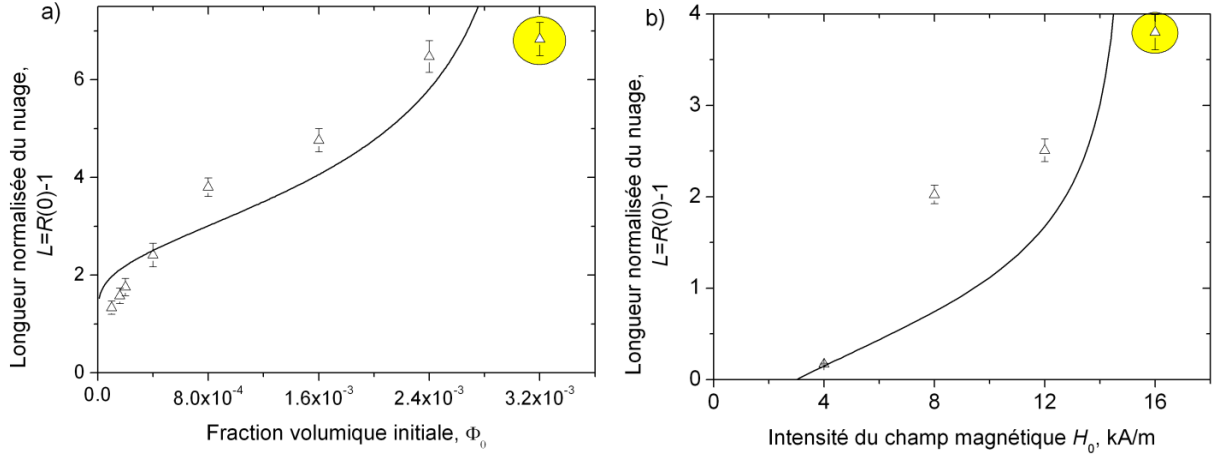


Fig. IV-3. Dépendance théorique (trait plein) et expérimentale (points) de la taille du nuage normalisée par le rayon de la microparticule : a) en fonction de la fraction volumique initiale et pour un champ magnétique $H_0=14$ kA/m et b) en fonction de l'intensité du champ magnétique H_0 et pour une fraction volumique en nanoclusters $\Phi_0=0,08\%$. Les points expérimentaux sont obtenus au bout de 20 minutes. Les points entourés correspondent à la séparation de phase dans tout le volume de la suspension.

On voit que la taille du nuage augmente en fonction de la fraction volumique initiale Φ_0 en nanoclusters et en fonction de l'intensité du champ magnétique H_0 . Cet accroissement est dû à l'augmentation des interactions dipolaires entre les nanoclusters avec la concentration et l'intensité du champ magnétique. Ces interactions provoquent la condensation des nanoclusters autour de la microparticule. Plus précisément, l'augmentation de la concentration et du champ magnétique diminuent le seuil du champ critique α_c de la transition de phase. Le bord du nuage (soumis au champ α_c) est donc repoussé de plus en plus loin de la surface de la microparticule. Le modèle prédit une divergence de la taille du nuage au champ magnétique $H_0 \approx 15$ kA/m. Cette divergence correspond à une croissance infinie du nuage lorsque le champ critique α_c de la transition de phase s'approche de la valeur α_0 du champ externe [cf. Eq. (IV-7)]. Dans la pratique, le cas $H_0 \geq 15$ kA/m correspond à la séparation de phase dans tout le volume de la suspension, suivie d'une formation d'agrégats de nanoclusters, de leur migration vers la microparticule et de leur sédimentation au fond du récipient. Ces phénomènes seront pris en compte dans la section *B* ci-dessous.

Le profil de concentration calculé en deux dimensions est représenté sur la Fig. IV-4 pour une concentration initiale en nanoclusters $\Phi_0=0,08\%$ et pour un champ magnétique externe $H_0=12$ kA/m. Pour comparer la théorie avec l'expérience, la photographie du nuage, obtenue expérimentalement pour les mêmes paramètres, est ajoutée en bas de la figure. Cette comparaison montre que la théorie prédit correctement la taille et la forme arrondie du nuage mais ne réussit pas à reproduire sa structure interne. Sur la photographie, la concentration en nanoclusters semble varier continuellement, sans saut : la transition entre les deux phases se fait de manière diffuse. Le nuage tracé à partir du modèle théorique montre une nette séparation entre la phase dense et la phase diluée en dehors du nuage. Cette différence est attribuée à la polydispersité des nanoclusters qui n'a pas été prise en compte dans la modélisation. En effet, les nanoclusters de diamètre plus important interagissent plus fortement entre eux (cf. le paramètre α régissant la séparation de phase, Eq. (IV-3)) et avec la

microsphère. Ils vont donc s'accumuler sur les pôles de la microparticule et former une phase « liquide » dense. Les nanoclusters de diamètre plus petit ne sont pas assez gros pour subir une transition de phase. Ils vont donc former un nuage diffus autour de la zone condensée constituée des gros nanoclusters.

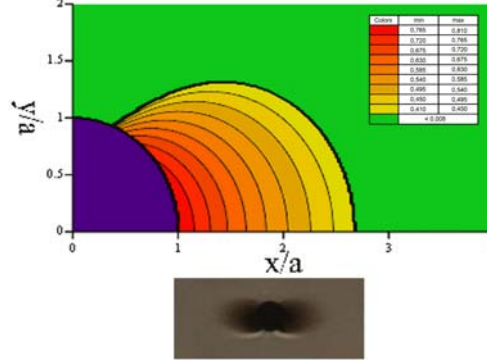


Fig. IV-4. Profil de concentration $\Phi(r, \theta)$ et forme du nuage des nanoclusters dans le cas où la transition de phase se fait au voisinage de la microsphère. La fraction volumique initiale en nanoclusters est de $\Phi_0=0,08\%$, le champ magnétique externe est de $H_0=12$ kA/m. La légende des couleurs représente la concentration locale des nanoclusters en valeurs absolues (et non en pourcents). La photographie en bas de la figure montre le nuage de nanoclusters observé expérimentalement dans les mêmes conditions.

Notons finalement que le modèle actuel ne prend pas en compte une discontinuité de pression sur la surface des nuages. Cependant cette approximation semble être cohérente avec les observations expérimentales où la transition entre les deux phases est diffuse grâce à la polydispersité des nanoclusters. La concentration, le champ et la pression varient donc de manière continue entre le nuage de nanoclusters et le milieu environnant. De plus, la correspondance semi-quantitative entre la théorie et les expériences sans paramètre ajustable montre la validité de cette approche.

B. Séparation de phase dans tout le volume de la suspension

A partir d'une certaine valeur de champ magnétique appliqué H_0 et de la fraction volumique Φ , la transition de phase « liquide-gaz » peut apparaître dans tout le volume de la suspension et plus seulement au voisinage de la microparticule. Celle-ci se manifeste par l'apparition d'agrégats allongés composés de nanoclusters. Si le champ magnétique est non uniforme (comme c'est le cas au voisinage de la microparticule), les agrégats précipiteront sur la microparticule, coalesceront et formeront un gros dépôt de nanoclusters, condensés autour de la microparticule. Le nuage qui en résulte peut grossir infiniment jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'agrégats dans la suspension. En réalité, les agrégats de nanoclusters sont sujets à la sédimentation. La visualisation montre que les agrégats se trouvant relativement loin de la microsphère ne pourront pas parvenir jusqu'à cette dernière car ils s'immobiliseront au fond du récipient. Seuls les agrégats relativement proches de la microsphère seront capturés et contribueront à la formation des nuages. On nommera ces agrégats « actifs ». Au bout d'un certain temps, il ne restera plus d'agrégats « actifs » dans la suspension et le nuage arrêtera de grossir.

Dans ces conditions la taille des nuages est définie par la compétition entre les temps caractéristiques d'agrégation, de sédimentation des nanoclusters et de leur migration provoquée par les forces magnétiques. A l'heure actuelle, on n'est pas capable d'estimer la taille du nuage dans le cas où la séparation de phase se fait dans le volume entier de la suspension. Par contre, on pourra calculer la forme du nuage et la distribution de la concentration au sein du nuage en fonction de son volume. Ces calculs sont basés sur une approche mécanique faisant intervenir le bilan des contraintes s'exerçant sur la surface du nuage. Le point de départ est l'équation de la continuité des contraintes normales sur la surface du nuage qui fait intervenir le saut de pression magnétique sur la surface, à supposer que le saut de pression capillaire est négligeable : $\Delta p = (1/2)\mu_0 M_n^2$ où $M_n = \mathbf{M} \cdot \mathbf{n}$ est la composante de l'aimantation normale à la surface du nuage et prise du côté interne de la surface. En calculant la répartition de pression au sein du nuage par l'expression classique, $\nabla p = \mu_0 M \nabla H$ et en reliant M_n aux composants du vecteur normal unitaire, \mathbf{n} , nous obtenons l'équation différentielle suivante permettant de calculer la forme du nuage $R(\theta)$:

$$-\frac{2}{\chi^2} \int_{3\cos\theta_0}^h \chi(h) h dh = \frac{(h_r - h_\theta R'/R)^2}{1 + (R'/R)^2} \quad (\text{IV-8})$$

où h_r , h_θ sont les composantes du champ magnétique normalisées par le champ externe H_0 ; $h = \sqrt{h_r^2 + h_\theta^2}$; $\chi(h)$ est la susceptibilité magnétique sur la face interne du bord du nuage.

Cette équation est associée à la condition initiale : $R(\theta_0) = 1$ faisant intervenir l'angle polaire θ_0 correspondant au point d'ancrage – le point d'intersection du nuage avec la microsphère ; cet angle est par la suite appelé l'angle d'ancrage. Dans notre modèle, l'angle d'ancrage augmente progressivement avec la taille du nuage. Il est relié au volume du nuage par l'expression suivante :

$$\frac{V_{\text{nuage}}}{V_m} = \frac{1}{2} \int_0^{\theta_0} \sin \theta [R^3(\theta) - 1] d\theta \quad (\text{IV-9})$$

avec $V_m = 4\pi r_m^3 / 3$ – le volume de la microparticule.

Le profil de concentration à l'intérieur du nuage est obtenu en utilisant la condition d'homogénéité du potentiel chimique, par analogie avec le modèle développé dans la sous-section A. La forme du nuage, calculée à l'aide de l'équation (IV-8), est montrée sur la Fig.IV-5 avec le profil de concentration pour un champ magnétique externe $H_0 = 16$ kA/m ($\alpha_0 = 4,9$) et pour un volume du nuage fixé et égal à $V_{\text{nuage}} = 5,2V_m$. Une image expérimentale réalisée avec une concentration initiale $\Phi_0 = 0,32\%$ est ajoutée en bas de la figure pour une comparaison qualitative avec les expériences. Les résultats expérimentaux et théoriques montrent une forme de nuage fortement allongée dans la direction du champ magnétique. Un allongement du nuage suivant le champ appliqué favorise une diminution de son énergie libre [Bashtovoi et al. (1988) ; Blums et al. (1997)]. La concentration des nanoclusters au sein du

nuage diminue progressivement lorsque l'on s'éloigne de la surface de la microsphère dans la direction de l'axe de symétrie (ou du champ appliqué). La concentration subit un saut brutal au bord du nuage séparant la phase « liquide » de la suspension de la phase « gazeuse » en dehors du nuage. Une comparaison quantitative n'est pas envisageable à l'heure actuelle car on ne sait pas prédire le volume du nuage en présence de la séparation de phase de la suspension. Nous envisageons d'estimer le volume du nuage, dans le futur, en prenant en compte dans le modèle la cinétique d'agrégation, la migration des agrégats sous l'effet du gradient de champ, ainsi que leur sédimentation gravitationnelle.

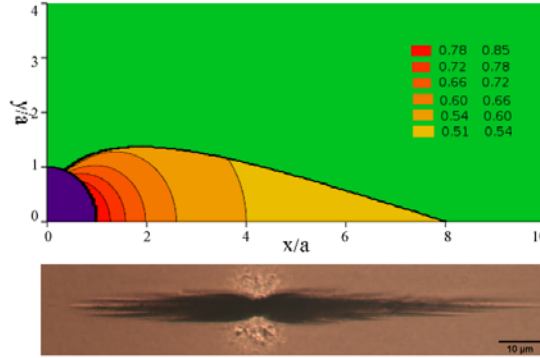


Fig. IV-5. Profil de concentration $\Phi(r, \theta)$ et forme du nuage des nanoclusters dans les cas où la séparation de phase a lieu dans tout le volume de la suspension. La fraction volumique initiale en nanoclusters est de $\Phi_0=0,32\%$, le champ magnétique externe est de $H_0=16\text{kA/m}$. Le volume du nuage est fixé à $V_{nuage}=5,2V_m$. La légende des couleurs représente la concentration locale des nanoclusters en valeurs absolues (et non en pourcent). La photographie en bas de la figure montre le nuage de nanoclusters observé expérimentalement dans les mêmes conditions.

Notons finalement que l'image expérimentale de la Fig. IV-5 montre des pics coniques sur la surface des nuages à $H_0=16\text{ kA/m}$ et à $\Phi_0=0,32$. Ce type de pics a été observé sur les pôles de microgouttelettes de ferrofluide soumises à une séparation de phase induite par un champ appliqué [Promislow and Gast (1996, 1997)]. Cette instabilité de surface a été expliquée par l'anisotropie de l'énergie de surface. Cette anisotropie favorise certaines orientations de la surface au détriment des autres. Par exemple, les simulations sur un cristal magnétique d'une maille BCT (body-centered-tetragonal) ont révélé des énergies de surface négatives lorsque l'angle δ entre la surface et le champ devient supérieur à 31° [Lobkovsky and Halsey (1995)]. Les surfaces planes avec $\delta > 31^\circ$ sont ainsi totalement instables et l'apparition de pics sur la surface est énergétiquement favorable. Plus récemment, Cēbers (2002) a réussi de reproduire l'instabilité de microgouttelettes par les simulations numériques en incorporant l'anisotropie de surface dans son modèle.

IV-2. Capture de nanoparticules par un collecteur isolé sous écoulement

Afin de faire les observations de capture des nanoparticules sous écoulement, nous utilisons la même installation que celle utilisée en statique (microscope muni des bobines de Helmholtz) où nous introduisons la cellule d'écoulement au sein de laquelle sont fixées de manière permanente des microparticules magnétiques, cf. Fig. IV-6. Brièvement, le canal

d'écoulement est formé par une espace entre une plaque de plexiglas et une lame de verre à laquelle sont incrustées des microparticules de nickel en les chauffant jusqu'à 700°C dans un four. Une suspension diluée de nanoclusters magnétiques est poussée à travers la cellule à débit constant à l'aide d'un pousse-seringue.

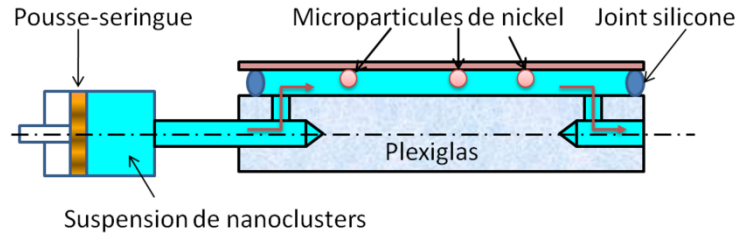


Fig. IV-6. Schéma du dispositif expérimental

Au début des expériences, la suspension de nanoclusters est au repos au sein de la cellule de l'écoulement. Lorsque le champ magnétique est appliqué, la microparticule de nickel (initialement propre, Fig. IV-7a) acquiert un moment magnétique et commence à attirer les nanoclusters. On observe au cours du temps la formation des deux nuages accrochés aux pôles magnétiques de la microsphère et alignés dans la direction du champ appliqué [Fig. IV-7b] – l'observation est identique à celle discutée dans la Sec. IV-1, cf. Fig. IV-1. Au bout de dix minutes nous commençons à pousser la suspension à travers le canal et observons l'écoulement autour des nuages accrochés à la microsphère. Les forces hydrodynamiques modifient la taille des nuages. Ils semblent garder leur symétrie axiale mais deviennent inégaux en taille : le nuage se trouvant face à l'écoulement (nuage frontal) est généralement plus grand que celui « caché » de l'écoulement par la microparticule (nuage arrière).

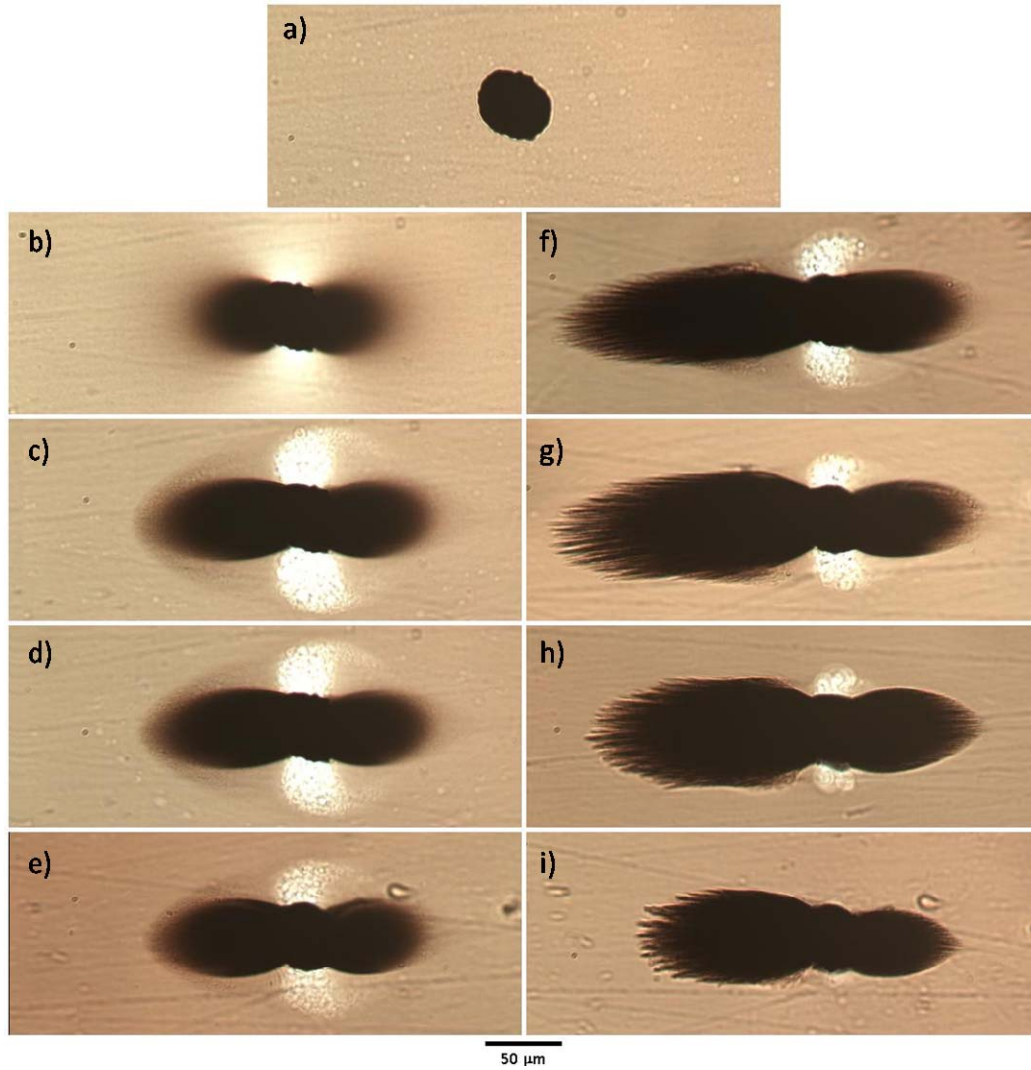


Fig. IV-7. Visualisation des nuages de nanoclusters autour d'une microparticule de nickel dans le champ magnétique longitudinal d'intensité $H_0=12$ kA/m. La concentration volumique en nanoclusters est fixée à $\Phi_0=0,64\%$. a) microparticule de nickel isolée, b) nuage de nanoclusters en présence du champ magnétique et en absence d'écoulement, c)-i) nuage de nanoclusters soumis au champ magnétique et à l'écoulement se faisant de la gauche vers la droite : c) $v_0=1,67\cdot 10^{-4}$ m/s, d) $v_0=2,38\cdot 10^{-4}$ m/s, e) $v_0=3,10\cdot 10^{-4}$ m/s, f) $v_0=4,05\cdot 10^{-4}$ m/s, g) $v_0=5,95\cdot 10^{-4}$ m/s, h) $v_0=1,19\cdot 10^{-3}$ m/s et i) $v_0=1,79\cdot 10^{-3}$ m/s.

Les photographies sur les Fig. IV-7c à IV-7i représentent l'accumulation des nanoclusters autour de la microparticule à l'état stationnaire sous l'effet du champ magnétique externe et en présence de l'écoulement à différentes vitesses. Chacune de ces images correspond à un temps d'environ 2h depuis le début de l'écoulement. Pour des vitesses d'écoulement $v_0 \leq 3,10\cdot 10^{-4}$ m/s la longueur des nuages apparaît constante. A la vitesse $v_0 \approx 3\text{--}4\cdot 10^{-4}$ m/s la taille du nuage subit un saut important et puis diminue progressivement avec l'augmentation de la vitesse. Ce comportement s'explique facilement par la sédimentation des agrégats de nanoclusters. Plus précisément, pour la concentration initiale $\Phi_0=0,64\%$ et pour le champ appliqué $H_0=12$ kA/m, la suspension subit une séparation de phase dans tout son volume. Des agrégats allongés de taille micrométrique se forment et sont sujets à la sédimentation sous l'effet de leur poids. Pour des faibles vitesses d'écoulement, leur temps de parcours le long du canal jusqu'à la microparticule est plus grand que leur temps de

sédimentation à travers l'épaisseur du canal, qui est de l'ordre de 70 μm . Ainsi, les nuages sont principalement construits par les agrégats se formant à proximité de la microsphère. Les agrégats plus éloignés n'arrivent pas sur la microparticule mais s'immobilisent sur le fond de la cellule et ne bougent plus à cause des frottements avec le matériau de la cellule.

Pour des vitesses plus élevées, le temps de sédimentation des agrégats devient supérieur au temps de leur déplacement le long du canal. Les agrégats arrivent constamment sur les microparticules et forment des nuages relativement gros. Dans ce cas la taille du nuage est déterminée par la compétition entre les interactions hydrodynamiques et magnétiques. Lorsque la vitesse d'écoulement augmente, la force hydrodynamique augmente et emporte les nanoclusters de la surface des nuages loin en aval de la microsphère. En effet, avec la diminution de la taille des nuages, sa surface se rapproche de la microsphère et le champ magnétique devient important au niveau de la surface. Ceci permet de mieux retenir les nanoclusters au voisinage du nuage lorsque la vitesse augmente.

Les nuages observés sont généralement opaques. Cependant, pour des faibles vitesses $v_0 < 3 \cdot 10^{-4}$ m/s, le bord du nuage paraît diffus. Ceci est probablement dû à la polydispersité en taille des nanoclusters. Comme on l'a déjà expliqué dans Sec. IV-1, les gros nanoclusters possèdent une énergie magnétique plus importante que les petits. Ils s'agrègent proche de la microparticule et forment une phase « liquide » dense, tandis que les petits restent à la périphérie et forment une couche diffuse autour de la région condensée. Pour des vitesses plus grandes, $v_0 > 4 \cdot 10^{-4}$ m/s, la couche diffuse disparaît. La surface change, elle passe d'une forme arrondie à une forme aiguë avec plusieurs pics coniques [Figs. IV-7 f-i]. Nous avons déjà vu ce type de structure de la surface des nuages en absence d'écoulement [cf. Fig. IV-5]. On a expliqué l'apparition des pics par l'instabilité de surface venant de l'anisotropie de l'énergie de surface. On s'attend ainsi à l'apparition des pics en absence d'écoulement. Dans notre cas expérimental, les pics ne sont pas observés en absence d'écoulement, ni à faible vitesse d'écoulement [Figs. IV-7 b-e]. L'absence de pics est probablement liée à la couche diffuse autour des nuages. Cette couche adoucit les variations du champ et de la concentration et élimine ainsi la source de l'instabilité due à l'énergie négative de surface. Au contraire, la disparition de la couche diffuse à $v_0 \geq 4 \cdot 10^{-4}$ m/s conduit à une interface nette entre les nuages et le milieu environnant. Une énergie non-nulle est associée à cette interface et cette dernière est sujette aux instabilités. La disparition de la couche diffuse vient probablement des forces hydrodynamiques qui « pressent » les petits nanoclusters contre la phase dense (« liquide ») du nuage ou les emportent avec l'écoulement en aval de la microsphère.

Afin de mieux comprendre l'effet de l'écoulement sur le comportement des nuages de nanoclusters, nous avons développé un modèle théorique permettant de trouver la forme et la taille des nuages en fonction de la vitesse de l'écoulement et du champ magnétique appliqué. Ce modèle est décrit en détail dans Magnet et al. (2014) – la publication présentée dans l'Annexe C. Brièvement, nous avons montré que parmi les deux nombres sans dimension, c'est plutôt le rapport des forces hydrodynamiques sur les forces magnétiques – le nombre de Mason Ma_n – qui régit la taille des nuages et, par conséquent, l'efficacité du captage de nanoclusters. Le paramètre d'interaction dipolaire α [cf. Eq. (IV-3)] semble jouer un rôle secondaire et la concentration des nanoclusters dans les nuages s'approche de la limite de

compaction maximale, comme on peut le vérifier sur le diagramme $\alpha\text{-}\Phi$ de Fig. IV-2 pour les valeurs expérimentales $\alpha > 3$. Le nombre de Mason, quant à lui, est donné par l'expression suivante :

$$Ma_n = \frac{\eta_0 v_0}{\mu_0 H_0^2 r_n} \quad (\text{IV-10})$$

avec η_0 étant la viscosité du fluide suspendant (eau) et r_n – le rayon moyen des nanoclusters. Dans nos expériences ce nombre est compris dans la plage $0,05 < Ma_n < 0,5$.

La forme de la surface du nuage est régie par le bilan des contraintes sur cette surface. Nous montrons que la surface est faiblement influencée par l'écoulement. De ce fait la forme des nuages est obtenue de la même façon qu'en absence d'écoulement, i.e. en résolvant l'équation différentielle IV-8 par rapport à la fonction désirée $R(\theta)$ avec la condition initiale $R(\theta_0) = 1$. Comme précédemment, l'angle d'ancrage θ_0 définit la taille des nuages. En utilisant le bilan de flux de nanoclusters sur la surface du nuage, nous avons déduit des relations reliant l'angle d'ancrage avec le nombre de Mason [Annexe C, Magnet et al. (2014)]. La longueur du nuage $L = R(0) - 1$ (la distance, normalisée par le rayon de la microsphère, entre la surface de la microsphère et l'extrémité du nuage) est ainsi obtenue à partir de la solution de l'Eq. (IV-8) au point $\theta = 0$ et pour une valeur appropriée de l'angle d'ancrage θ_0 en fonction du nombre de Mason.

Les dépendances théoriques et expérimentales de la longueur du nuage en fonction du nombre de Mason Ma_n sont tracées sur la Fig. IV-8. Nous avons exclu de ce graphe les points expérimentaux obtenus à faibles vitesses d'écoulement (correspondant aux images de Fig. IV-7c-e) lorsque les agrégats sédimentent et n'arrivent pas jusqu'à la microparticule.

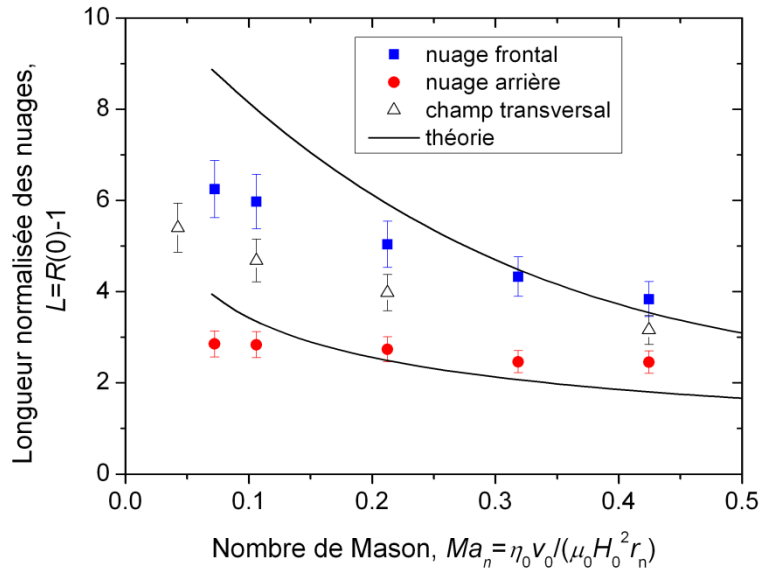


Fig. IV-8. Dépendance théorique et expérimentale de la longueur normalisée des nuages en fonction du nombre de Mason. La courbe supérieure montre les résultats théoriques (sans paramètre ajustable) de la longueur du nuage frontal dans le champ longitudinal. La courbe du bas correspond à la prédiction du nuage arrière dans le champ longitudinal (avec un paramètre ajustable $c=1,6$). Les points correspondent aux résultats expérimentaux.

Dans la plage considérée du nombre de Mason ($0,05 < Ma_n < 0,5$), la longueur du nuage décroît car les forces hydrodynamiques augmentent et entraînent les nanoclusters loin de la surface des nuages. Le modèle théorique donne une correspondance quantitative avec les expériences dans le champ longitudinal avec un écart d'environ 35%. Pour le nuage frontal le modèle théorique n'a pas de paramètre ajustable tandis que pour le nuage arrière il y en a un. La théorie et les expériences prédisent une taille du nuage frontal supérieure à la taille du nuage arrière. Nous interprétons cet effet de la manière suivante. Le nuage arrière a une forme aigüe [cf. par exemple Fig. IV-7h-i] favorisant une singularité de l'écoulement au voisinage de son extrémité. Ceci créerait de forts taux de cisaillement. On s'attend donc à des forces hydrodynamiques relativement importantes « arrachant » les nanoparticules de la pointe du nuage. Ces forces pourraient être plus importantes que les forces hydrodynamiques agissant sur le nuage frontal. Ce mécanisme est inclus dans notre modèle et explique la différence de taille des nuages frontaux et arrières.

La longueur des nuages dans le champ transversal diminue aussi avec le nombre de Mason. La taille des nuages dans le champ transversal se trouve être entre la taille du nuage frontal et la taille du nuage arrière dans le champ longitudinal mais se rapproche plus du nuage frontal. Une différence relativement faible entre les nuages dans le champ transversal et les nuages frontaux dans le champ longitudinal peut s'expliquer par les valeurs relativement proches des forces hydrodynamiques exercées sur les nanoclusters sur la surface des deux types de nuages.

Notre modèle théorique est très approximatif dans la mesure où il néglige la répartition du flux des particules arrivant sur les nuages en ne considérant que le bilan des forces sur les nanoclusters dans les zones de surfaces où le flux particulaire est nul. Cette approche permet de décrire correctement l'effet de l'écoulement sur la taille des nuages. Cependant elle ne permet pas, à l'heure actuelle, de décrire correctement l'effet de la concentration des nanoclusters sur la forme et la taille des nuages. Nous comptons améliorer ce modèle dans le futur par la résolution numérique de l'équation de diffusion-convection permettant de tenir compte de manière naturelle de tous les flux particuliers.

IV-3. Capture de nanoparticules par un milieu poreux

Dans cette section nous étudierons l'accumulation de nanoclusters, non plus, autour d'une seule microparticule mais en présence de plusieurs. Une suspension de nanoclusters s'écoule à travers un milieu poreux formé par un empilement de microparticules de nickel et soumis à un champ magnétique externe. Nous n'avons plus de possibilité de visualisation directe du processus de capture au sein du milieu poreux, appelé par la suite le filtre. De ce fait nous étudions ce processus à l'échelle macroscopique – en mesurant l'évolution temporelle de la concentration des nanoclusters en sortie du filtre et en déduisant l'efficacité de filtration en fonction du nombre de Mason introduit dans la Sec. IV-2.

L'expérience consiste à faire circuler la suspension de nanoclusters à travers un circuit fermé comportant le filtre magnétique composé de microparticules de nickel de diamètre

moyen 45 μm . Pour cette expérience on utilise un ferrofluide très dilué dont la concentration en nanoparticules est de $\phi_0=0,0016\%$ (concentration en nanoclusters $\Phi_0=0,0032\%$). Un solénoïde générant un champ magnétique longitudinal est placé autour du filtre, comme le montre la Fig. IV-9. Les deux extrémités du filtre sont reliées l'une avec l'autre par des tubes flexibles. Une pompe péristaltique est introduite dans le circuit et génère l'écoulement de la suspension à travers tout le circuit en imposant un débit volumique Q , invariable au cours du temps et correspondant à la vitesse débitante, $u = 4Q/(\pi D_{\text{filtre}}^2)$ dans le filtre poreux, comprise entre 0,03 et 0,12 m/s, avec D_{filtre} étant le diamètre du filtre.

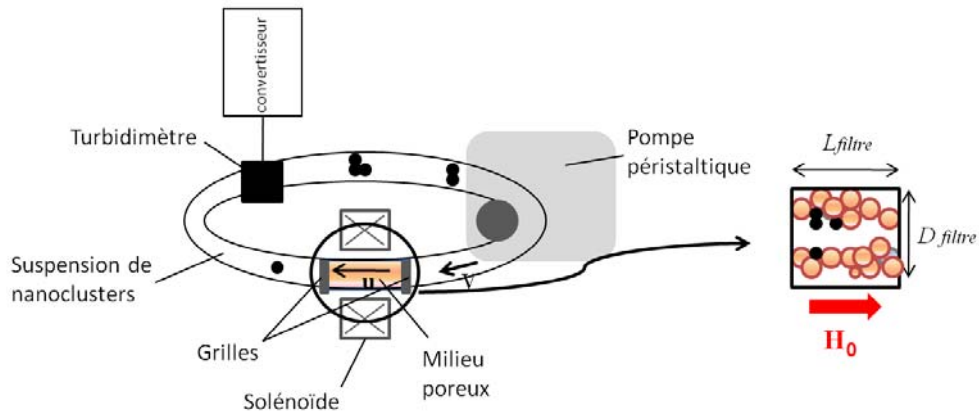


Fig. IV-9. Schéma du circuit de filtration

Afin de mesurer l'évolution de la concentration de la suspension, un turbidimètre portatif est introduit dans le circuit. La transmittance optique de l'échantillon est mesurée au cours du temps et son signal analogique est transmis à un ordinateur. On en déduit la concentration Φ de la suspension par le biais d'une courbe d'étalonnage. On suit ainsi l'évolution de la concentration de nanoclusters dans le circuit en fonction du temps pour des valeurs données du champ magnétique et de la vitesse de circulation.

Les dépendances expérimentales de la concentration relative, Φ/Φ_0 (normalisé par sa valeur initiale Φ_0), en fonction du temps adimensionné $T \approx ut / L_{\text{filtre}}$ (ici L_{filtre} est la longueur du filtre) sont présentées sur la Fig. IV-10a pour le champ magnétique constant $H_0=16$ kA/m et trois vitesses débitantes u différentes. On constate que les courbes de l'évolution temporelle se décalent à droite et que la filtration ralentit lorsque la vitesse augmente. Par exemple, le temps pour lequel la concentration dans le circuit devient égale à la moitié de la concentration initiale, $\Phi/\Phi_0=1/2$, augmente de $T \approx 600$ à $u=0,03$ m/s jusqu'à $T \approx 3000$ à $u=0,12$ m/s. A des vitesses élevées ($u=0,064$ m/s et $u=0,12$ m/s), une bulle se crée inévitablement dans la zone stagnante du turbidimètre et rend le signal relativement bruité.

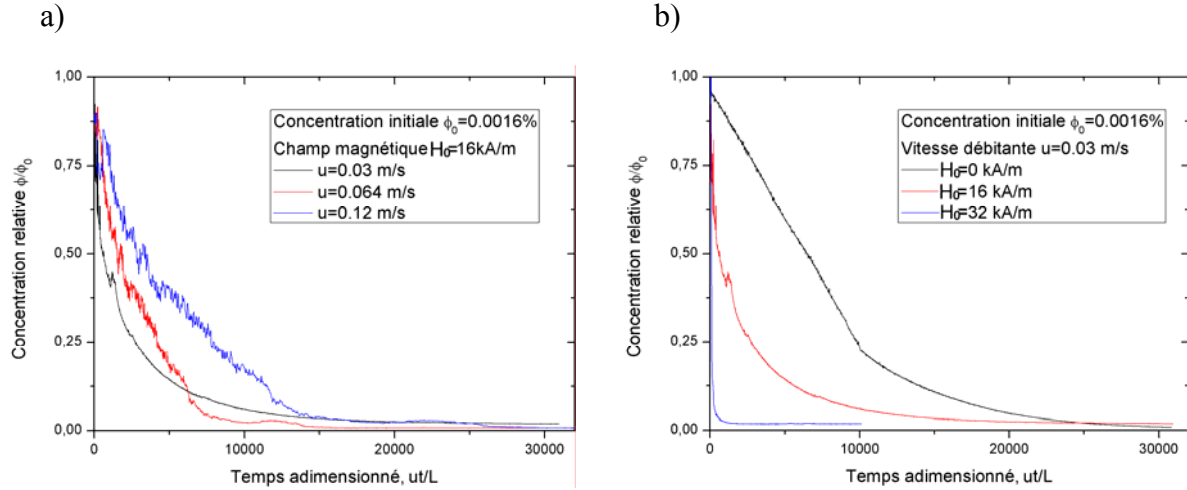


Fig. IV-10. Courbes expérimentales adimensionnées de la dépendance de la concentration avec le temps pour le circuit fermé : (a) champ magnétique fixé à $H_0=16$ kA/m ; (b) vitesse débitante fixée à $u=0,03$ m/s.

Les dépendances de la concentration relative Φ/Φ_0 en fonction du temps adimensionné pour la vitesse constante, $u=0,03$ m/s, et pour trois valeurs de champ magnétique sont présentées sur la Fig. IV-10b. On constate que les nanoclusters sont captés en absence de champ magnétique. Ce captage est probablement causé par de faibles interactions magnétiques entre les nanoclusters et les microparticules de nickel ayant une faible aimantation rémanente et/ou par les interactions de van der Waals entre les deux espèces de particules. Cependant, la filtration devient beaucoup plus rapide en présence d'un champ. La durée nécessaire pour enlever la moitié des particules ($\Phi/\Phi_0=1/2$) évolue de $T \approx 6500$ à champ nul à $T \approx 600$ à $H_0=16$ kA/m et à $T \approx 100$ pour $H_0=32$ kA/m. Cela prouve que les interactions magnétiques induites par le champ appliqué (plutôt que par l'aimantation rémanente) dominant d'autres types d'interactions. Au bout d'un certain temps le signal du turbidimètre devient saturé pour toutes les courbes présentées sur la Fig. IV-10. Dans tous les cas le niveau de saturation mesurée, Φ_{sat}/Φ_0 est de l'ordre de 10^{-2} ce qui est en dessous de la limite de détection du turbidimètre $\Phi_{lim}/\Phi_0 \approx 0,05$ pour $\Phi_0=0,0032\%$. Afin de vérifier si les particules ont toutes été captées ou non par le filtre, on a prélevé à la fin de l'expérience des échantillons de la suspension et on les a analysés en diffusion dynamique de la lumière (DLS). Les échantillons étaient transparents à l'œil et la mesure DLS n'a pas détecté de particules de taille submicronique. La suspension a donc été filtrée jusqu'à une concentration inférieure à la limite de détection du DLS, soit environ 10^{-6} vol.% ou $5 \cdot 10^{-5}$ g/L.

Les courbes présentées sur la Fig. IV-10 montrent que la filtration s'accélère quand le nombre de Mason $Ma \propto u/H_0^2$ diminue. Lorsque la vitesse diminue les nanoclusters disposent d'un temps plus long pour entrer en contact avec les microparticules et être capturés. De plus, lorsque le champ augmente l'attraction entre les deux espèces s'amplifie. Afin de mieux comprendre la physique de la capture dans un filtre poreux, nous allons maintenant présenter un modèle théorique permettant de prédire l'évolution temporelle de la concentration des nanoclusters en fonction de la vitesse de la suspension et du champ

magnétique appliqué. Une façon plus simple de décrire la physique de la filtration est de considérer deux échelles différentes :

(a) A l'échelle macroscopique, le filtre est considéré comme un milieu continu caractérisé par les paramètres phénoménologiques λ et σ_m caractérisant respectivement l'efficacité de captage et la capacité maximale de rétention. Le profil de concentration des particules au sein du filtre $\Phi(t, z)$ et l'évolution temporelle de la concentration des particules en un point donné du circuit en dehors du filtre (par exemple, à la position où le turbidimètre est installé) sont calculés à partir de l'équation de conservation de masse.

(b) A l'échelle microscopique, c'est à dire à l'échelle d'un pore, on étudie le mouvement des particules dans une cellule représentative élémentaire du filtre, on établit l'influence des interactions « particules-filtre » sur la capture des particules et sur le comportement de dépôt des particules. Cela conduit à établir des relations entre les paramètres phénoménologiques λ et σ_m et les nombres sans dimension régissant la capture des particules. Dans notre cas ces nombres sont le nombre de Mason, Ma [Eq. IV-10] et éventuellement le paramètre d'interaction dipolaire α [Eq. IV-3]. Dans ce qui suit, on analyse la filtration à ces deux échelles.

A. Echelle macroscopique : évolution temporelle de la concentration

Considérons un filtre ayant la forme d'une colonne de section invariable, $\pi D_{\text{filtre}}^2 / 4$ et de longueur L_{filtre} , comme le montre la Fig. IV-9 (élément « milieu poreux »). L'écoulement de la suspension se fait suivant l'axe Oz du filtre avec « O » – l'origine choisie à l'entrée du filtre. La vitesse de filtration u est constante au cours du temps. On cherche à déterminer l'évolution temporelle de la concentration des nanoclusters dans le circuit en dehors du filtre, $\Phi(t)$, en utilisant les coefficients phénoménologiques, λ et σ_m qui seront déterminés dans la sous-section B.

Dans le domaine de filtration l'équation de conservation de masse conduit, sous les hypothèses conventionnelles, aux deux équations suivantes décrivant l'évolution de la concentration et appelées les équations de filtration [Tien and Ramaro (2007)] :

$$u \frac{\partial \Phi}{\partial z} + q = 0 \quad (\text{IV-11a})$$

$$q = \frac{\partial \sigma}{\partial \tau} = \lambda u \Phi F(\sigma) \quad (\text{IV-11b})$$

$$\tau(t, z) = t - \int_0^z \frac{\varepsilon}{u} dz \quad (\text{IV-11c})$$

où $q = \partial \sigma / \partial \tau$ est le taux de dépôt de particules, σ – la concentration des particules déposées c'est à dire le rapport du volume des particules déposées sur le volume total du filtre, τ – le temps effectif, ε – la porosité du filtre ; λ [m^{-1}] est défini comme le coefficient du filtre

caractérisant l'efficacité de capture pour un filtre propre, c'est à dire tout au début de la filtration ; $F(\sigma)$ est un facteur correctif tenant compte de l'évolution de l'efficacité de capture avec le dépôt progressif de particules. L'intégrale dans l'Eq. (IV-11c) représente le temps de parcours des particules entre l'entrée du filtre et la position axiale donnée z . Le coefficient correctif $F(\sigma)$ est une fonction empirique de σ . Dans le cas où le dépôt de particules sature le filtre, ce qui diminue progressivement l'efficacité de capture, cette fonction, d'après de nombreuses études revues par Tien et Ramaro (2007), prend la forme suivante :

$$F(\sigma) = 1 - \frac{\sigma}{\sigma_m} \quad (\text{IV-11d})$$

avec σ_m la concentration maximale des particules déposées. Au-delà de la concentration σ_m les particules ne sont plus captées et le filtre est dit saturé.

La vitesse débitante u_{tube} de la suspension est constante le long des tubes reliant les deux extrémités du filtre. La conservation de masse des nanoclusters présents à l'extérieur du filtre ($\partial\Phi/\partial t + u_{tube}\partial\Phi/\partial z = 0$) impose des relations simples entre les concentrations en entrée et en sortie du filtre : $\Phi_{out}(t) = \Phi(t + \delta)$, avec $\delta = L_{tube}/u_{tube}$ étant le temps de parcours des particules entre la sortie et l'entrée du filtre avec une vitesse u_{tube} le long du tube de longueur L_{tube} . Avec cette dernière condition, le système d'équations (IV-11) admet une solution analytique dans le cas limite d'une faible efficacité de captage, $\Lambda = \lambda L_{filtre} \ll 1$, et pour un grand nombre de cycles de circulation à travers le filtre, ou, de manière équivalente, pour $V_{tot}/(Q\tau) \ll 1$, avec V_{tot} – le volume total du circuit. Ce cas correspond à la plupart de nos expériences et présente un intérêt pratique. L'expression pour l'évolution temporelle de la concentration Φ_{in} à l'entrée du filtre s'écrit ainsi [Magnet (2013)] :

$$\frac{\Phi_{in}}{\Phi_0} = \frac{\gamma \exp(-\kappa\gamma\Lambda T)}{1 - (1 - \gamma) \exp(-\kappa\gamma\Lambda T)} \quad (\text{IV-12})$$

où le temps adimensionné a toujours pour expression : $T = u\tau/L_{filtre} = ut/L_{filtre} - \varepsilon \approx ut/L_{filtre}$.

Le paramètre $\kappa = V_{filtre}/V_{tot} = V_{filtre}/(V_{tube} + \varepsilon V_{filtre})$ est un paramètre géométrique du circuit et le paramètre $\gamma = 1 - \Phi_0/(\kappa\sigma_m)$ caractérise la capacité de rétention du filtre dans le circuit fermé.

Notons qu'à faible efficacité, les variations de la concentrations Φ le long du filtre est de l'ordre de $\Delta\Phi/\Phi \sim \Lambda \ll 1$, ce qui permet de poser la concentration Φ en un point quelconque du circuit (par exemple la position où le turbidimètre est installé) égale à la concentration en entrée Φ_{in} au même temps t .

B. Echelle microscopique : détermination de l'efficacité Λ du filtre

On veut maintenant relier l'efficacité du filtre propre Λ à l'efficacité de capture e_{coll} d'un seul collecteur : une microparticule sphérique. Cette efficacité dépend de la nature des

interactions entre les nanoclusters et les collecteurs ainsi que de l'arrangement géométrique des collecteurs au sein du filtre. Une toute première approche, permettant de tenir compte de la présence des collecteurs voisins sur la capture des nanoclusters par le collecteur individuel donné, consiste à représenter la cellule élémentaire du filtre par deux sphères concentriques. La sphère la plus petite correspond au collecteur (microparticule de nickel) ; l'écoulement de la suspension magnétique est ainsi confiné dans l'enveloppe entre les surfaces des sphères, comme le montre Fig. IV-11. L'écoulement se fait du haut vers le bas de la cellule dans la direction d'un champ magnétique appliqué, H_0 . Le collecteur modifie les lignes de courant et la distribution du champ magnétique. Les profils de champ magnétique (sous l'hypothèse d'une aimantation linéaire de la microparticule) et de vitesse (dans la limite du nombre de Reynolds nul) sont donnés, respectivement, par Landau et Lifshitz (1987) et Happel (1958).

Dans l'hypothèse d'un mouvement Brownien faible (vérifiée expérimentalement dans le cas d'un collecteur isolé, cf. Sec. IV-2), le comportement des nanoclusters au sein du filtre est défini par un équilibre des forces magnétique et hydrodynamique, faisant intervenir le seul nombre sans dimension – le nombre de Mason. A la différence du cas d'un collecteur isolé [Sec. IV-2], dans le cas présent de filtration, le nombre de Mason est défini comme :

$$Ma_f = \frac{3\eta_0 u r_m}{\beta \mu_0 H_0^2 r_n^2} = \frac{3}{\beta} \frac{r_m}{r_n} Ma_n \gg Ma_n \quad (\text{IV-13})$$

Comme précédemment, r_m et r_n sont des rayons de la microparticule et des nanoclusters, respectivement.

L'équilibre des forces nous permet d'établir un système d'équations différentielles ordinaires décrivant les trajectoires des nanoclusters. Ces équations ont été résolues numériquement pour des nombres de Mason différents. A titre d'exemple, nous montrons sur Fig. IV-11 certaines trajectoires de nanoclusters calculées pour le nombre de Mason, $Ma_f=100$. On voit sur cette figure que les nanoclusters, rentrant dans la cellule près de l'axe de symétrie verticale, sont captés par la microparticule (trajectoires noire et rouge), tandis que ceux rentrant sur les côtés traversent la cellule sans être capturés (trajectoires bleue et verte).

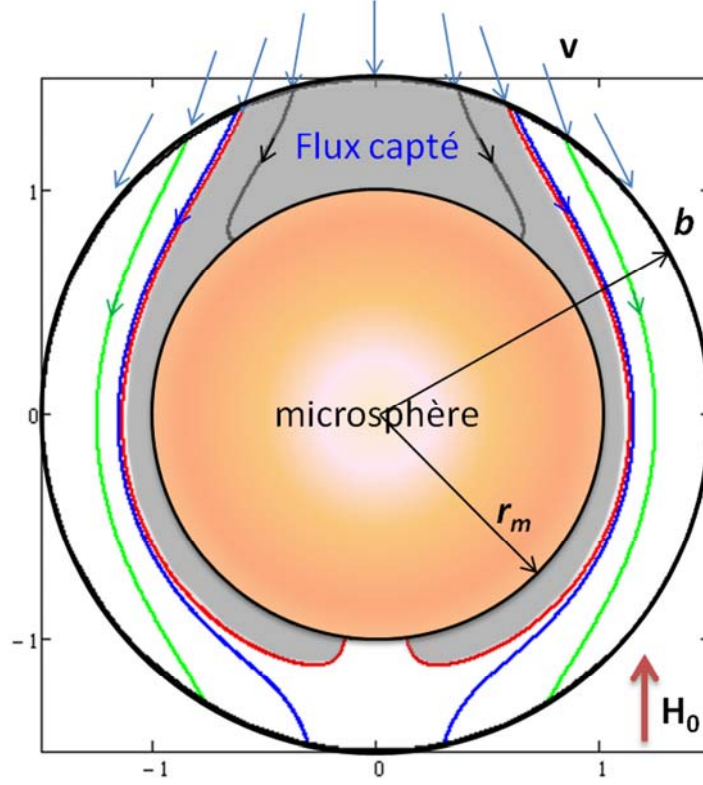


Fig. IV-11. Trajectoires de nanoclusters (courbes en couleurs) se déplaçant avec un flux d'eau dans l'enveloppe de la cellule élémentaire représentative du filtre. Voir explications dans le texte.

En déterminant la trajectoire limite (séparant le flux de particules captées du flux de particules non-captées), nous obtenons l'efficacité d'un collecteur, défini comme le rapport de flux de particules captées sur le flux total de particules rentrant dans la cellule : $e_{coll} = J_{capt} / J$.

La relation entre cette grandeur et l'efficacité du filtre entier, $\Lambda = \lambda L_{filtre}$, se retrouve facilement si l'on remarque que le taux de dépôt des particules dans le filtre, q , est simplement égal au produit du nombre de collecteurs par unité de volume n_{coll} , sur le flux de particules J_{capt} , capturées par un seul collecteur:

$$q = n_{coll} J_{capt} = \frac{1-\varepsilon}{4\pi r_m^3 / 3} (\Phi u \pi b^2 e_{coll}) \quad (IV-14a)$$

où $(1-\varepsilon)$ est la fraction volumique de collecteurs dans le filtre de porosité ε et $b = r_m (1-\varepsilon)^{-1/3}$ est le rayon de externe de l'enveloppe. Ce taux de dépôt pour le filtre propre au début de la filtration est donné par la loi phénoménologique (IV-11b), où le facteur correctif est égal à l'unité: $F(\sigma) = 1$:

$$q = \lambda u \Phi \quad (IV-14b)$$

L'égalité entre les parties droites des équations (IV-14a) et (IV-14b) donne la relation recherchée entre l'efficacité du filtre entier et celle d'un collecteur isolé :

$$\Lambda = \lambda L_{\text{filtre}} = \frac{3}{4}(1-\varepsilon)^{1/3} \frac{L_{\text{filtre}}}{r_m} e_{\text{coll}} \quad (\text{IV-15})$$

Le modèle microscopique que nous avons développé permet de relier l'efficacité de captage du filtre entier au nombre de Mason par intermédiaire de l'efficacité du collecteur isolé e_{coll} calculé en fonction de Ma_f par l'analyse de trajectoires de nanoclusters [cf. Fig. IV-11]. L'efficacité du filtre Λ peut être obtenue en ajustant les courbes de l'évolution temporelle expérimentale [Fig. IV-10] par la loi phénoménologique (IV-12). La dépendance expérimentale (trouvée à partir de ce fit) de l'efficacité de capture Λ du filtre entier en fonction du nombre de Mason est comparée à la dépendance théorique (retrouvée à l'aide de l'Eq. (IV-15) à partir de l'efficacité e_{coll} d'un collecteur isolé) sur la Fig. IV-12. On voit que dans l'expérience, l'efficacité subit une diminution très importante à de faibles nombres de Mason et une décroissance plus douce à $Ma_f > 10^4$. Ce saut d'efficacité se passe entre les points correspondant aux champs magnétiques $H_0 = 32$ kA/m (point encadré sur Fig. IV-12) et $H_0 = 16$ kA/m (points non encadrés). La visualisation en microscopie optique et l'analyse du diagramme de phase [cf. Fig. IV-2] révèle une séparation de phase dans la suspension de nanoclusters soumise au champ $H_0 = 32$ kA/m (pour $\alpha = 19,6$ et $\Phi = 3,2 \cdot 10^{-5}$) tandis que la séparation de phase n'apparaît pas à $H_0 = 16$ kA/m (pour $\alpha = 4,9$ et $\Phi = 3,2 \cdot 10^{-5}$). On s'attend ainsi à la formation d'agrégats de nanoclusters dans tout le volume des pores du filtre à $H_0 = 32$ kA/m. La taille de ces agrégats devrait être bien supérieure à la taille des nanoclusters isolés, ce qui amplifierait considérablement l'efficacité de capture en présence d'un champ $H_0 = 32$ kA/m par rapport au champ $H_0 = 16$ kA/m. Comme notre modèle ne prend pas en compte l'éventuelle agrégation de nanoclusters, on exclura dans ce qui suit le point encadré obtenu à $H_0 = 32$ kA/m lors de la comparaison avec la théorie.

En la comparant avec les points non-encadrés, on remarque que la théorie basée sur une hypothèse de nanoclusters isolés (courbe rouge) surestime d'un ordre de grandeur l'efficacité du filtre pour $Ma_f > 10^4$. Ce désaccord pourrait être expliqué par la formation d'agglomérats de collecteurs (microparticules) au sein du filtre à cause, par exemple, des interactions magnétiques entre eux. Une telle réorganisation, bien possible dans notre filtre de porosité $\varepsilon \approx 0.7$, limiterait la pénétration des nanoclusters dans les agglomérats. Dans ces conditions, le collecteur élémentaire du filtre ne serait plus la microparticule mais l'agglomérat de taille caractéristique $r_a > r_m$. La formation des agglomérats réduirait le nombre effectif de collecteurs individuels et diminuerait ainsi l'efficacité de filtration.

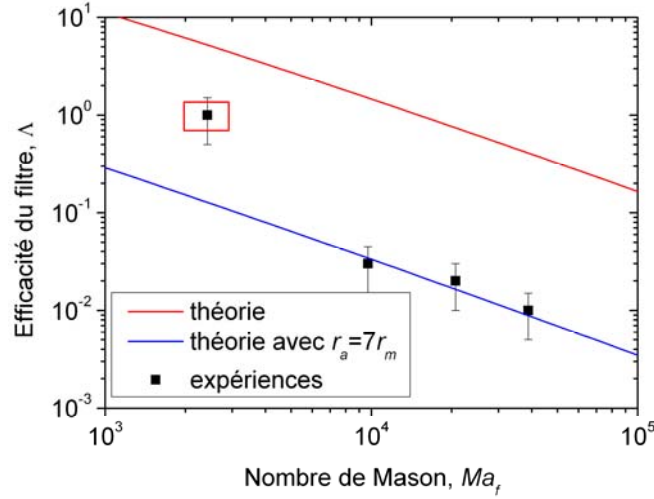


Fig. IV-12. Comparaison théorie-expérience de l'efficacité du filtre en fonction du nombre de Mason

La façon la plus simple de prendre en compte ce dernier effet consisterait à supposer que les agglomérats sont sphériques de rayon r_a et de remplacer partout dans le modèle actuel r_m par r_a . Ceci permet d'établir une relation approchée entre les efficacités du filtre avec (Λ_a) et sans (Λ) agglomérats de collecteurs [Magnet (2013)] : $\Lambda_a \approx (r_a / r_m)^{-\nu} \Lambda$, où l'efficacité Λ est définie par l'équation (IV-15). La puissance $\nu=1,8-2$ du rapport de taille r_a/r_m vient de l'effet combiné de la taille de l'agglomérat r_a sur leur nombre par unité de volume du filtre et sur le nombre de Mason $Ma_f \propto r_a$. En choisissant le rapport $r_a/r_m \approx 7$ on arrive à superposer la courbe théorique corrigée (IV-15) (courbe bleue) avec les trois points expérimentaux obtenus pour un champ magnétique $H_0=16$ kA/m. La théorie et l'expérience montrent un comportement $\Lambda \propto Ma_f^{-\kappa}$ en nombre de Mason avec $\kappa=0,8-1$. On constate que la théorie corrigée est capable de prédire un comportement correct de l'efficacité du filtre en fonction du nombre de Mason pour des champs magnétiques H_0 (ou plutôt les valeurs de paramètre α) suffisamment petits de manière à éviter la séparation de phase dans la suspension de nanoclusters. Soulignons que les explications données sur les écarts entre la théorie et l'expérience ne sont que des hypothèses qu'il conviendrait d'étudier dans l'avenir.

IV-4. Conclusions

Ce chapitre a porté sur la compréhension des mécanismes de capture de nanoparticules magnétiques par des collecteurs isolés ou constituant un milieu poreux en présence d'un champ magnétique et d'un écoulement. Ces études sont susceptibles d'avoir une application potentielle dans les systèmes de purification de l'eau par assistance magnétique [Magnet (2013)]. Les résultats principaux obtenus peuvent être résumés comme suit :

1. Les interactions magnétiques entre les nanoclusters synthétisés sont relativement fortes et peuvent induire une transition de phase colloïdale du type "liquide/gaz" dans l'ensemble de nanoclusters en présence d'un champ magnétique externe. Cette transition de phase est entièrement régie par deux paramètres sans dimension : le paramètre d'interaction

dipolaire α (rapport de l'énergie magnétique sur l'énergie thermique) et la fraction volumique des nanoclusters Φ . A partir de certaines valeurs critiques des deux paramètres, le colloïde magnétique subit une séparation de phase dans tout son volume (et non seulement au voisinage de la microsphère) ; les nanoclusters se rassemblent pour former des agrégats allongés de taille micrométrique et ces agrégats interagissent avec un collecteur magnétique bien plus fortement que des nanoclusters isolés [Magnet et al. (2012)]. Il est ainsi possible d'assurer une bonne efficacité de capture de nanoclusters à des champs magnétiques modérés (de l'ordre de 10 kA/m). Une bonne capacité de capture combinée avec une grande surface spécifique, pourrait rendre rentable l'utilisation des nanoclusters dans des systèmes de séparation de molécules biologiques et de capture de micropolluants.

2. Afin de vérifier l'effet de l'écoulement sur l'efficacité de capture, nous avons réalisé un écoulement de la suspension de nanoclusters autour d'une microsphère magnétique en présence d'un champ magnétique. Nous avons établi que la capture des nanoclusters est entièrement régie par deux paramètres sans dimension : le nombre de Mason Ma_n (rapport des forces hydrodynamiques sur les forces magnétiques) et la concentration en nanoclusters Φ_0 , dans la plage des paramètres $Ma_n < 0,5$; $0,08\% < \Phi_0 < 0,64\%$ et $\alpha > 3$. Les nanoclusters se condensent autour de la microsphère sous forme de nuages allongés dans la direction du champ appliqué. La taille de ces nuages diminue avec le nombre de Mason à cause de l'augmentation des forces hydrodynamiques. Elle augmente avec la concentration des nanoclusters grâce à l'augmentation du flux particulaire [Magnet et al., (2013), (2014)].

3. Des mécanismes similaires régissent la capture de nanoclusters par des collecteurs multiples – un filtre poreux constitué d'un empilement de microsphères magnétisables. C'est d'une part la compétition entre les forces hydrodynamiques et magnétiques exercées sur les nanoclusters. Ce mécanisme est décrit par le rapport de ces deux forces – le nombre de Mason : $Ma_f \sim Ma_n(r_m / r_n)$, avec r_m et r_n étant les rayons de la microparticule et des nanoclusters, respectivement. D'autre part, l'efficacité de filtration, peut être renforcée par la séparation de phase ayant lieu dans la suspension de nanoclusters au-dessus d'un certain champ magnétique critique ou plutôt dans une plage donnée de paramètres α et Φ . L'efficacité de filtration Λ , caractérisée par le rapport de la concentration en sortie et en entrée du filtre poreux, suit la loi de puissance $\Lambda \propto Ma_f^{-\kappa}$ avec $\kappa = 0,8-1$, pour $Ma_f > 2 \cdot 10^3$, $\Phi \leq 0,0032\%$ et $\alpha \leq 5$ [Magnet (2013)].

CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES

Dans ce manuscrit, j'ai brièvement décrit mes activités scientifiques dont la majorité est centrée sur les fluides magnétiques. Même si ce sujet peut paraître au premier regard assez « étroit », il est pluridisciplinaire et j'ai traité divers aspects, tels que la synthèse de nanoparticules et de fibres magnétiques ; les transitions de phases colloïdales ; la rhéologie ; la séparation magnétique ; les effets capillaires/ondes capillaires et les applications industrielles et environnementales des fluides magnétiques. La rhéologie et la séparation magnétique sont devenues les axes principaux de mes recherches après mon recrutement comme maître de conférences en 2006. Les résultats de ces recherches peuvent être résumés comme suit :

Lorsqu'une suspension magnétique est soumise à un champ magnétique externe, les particules magnétiques se rassemblent en agrégats allongés qui soit obstruent le canal, soit induisent une grande résistance hydrodynamique à l'écoulement – dans les deux cas la suspension se comporte comme un fluide à seuil avec une contrainte seuil aisément contrôlable par le champ appliqué. Nos études se sont focalisées sur l'effet de la forme des particules magnétiques et de l'orientation du champ magnétique sur la contrainte seuil. En comparant les microfibres magnétiques aux microsphères magnétiques, nous avons montré que la contrainte seuil des suspensions de fibres était d'environ trois fois supérieure à celle des suspensions de sphères pour les mêmes valeurs du champ magnétique, de la fraction volumique en particules et le même matériau constituant les particules. Un tel effet de forme a été expliqué par (1) une perméabilité magnétique plus élevée des agrégats composés de fibres ; (2) une friction solide plus forte entre les fibres [Chapitre II]. En ce qui concerne l'effet de l'orientation du champ, nous avons confirmé expérimentalement un comportement à seuil important dans le cas où le champ magnétique est orienté le long de l'écoulement ou de la vortécité. Un tel effet magnétorhéologique « longitudinal » a été expliqué par des fluctuations stochastiques des agrégats autour de leur orientation d'équilibre (l'orientation le long du champ, permettant de diminuer la dissipation visqueuse) ; ces fluctuations étant causées par des interactions magnétiques entre agrégats et pouvant générer une forte dissipation d'énergie [Sec. III-4]. A part l'effet de forme et d'orientation du champ, nous avons mis en évidence l'importance de ruptures de contact entre particules sur le niveau des contraintes [Sec. III-1], éclairci l'origine des contraintes normales (ayant lieu même pour des fractions volumiques en particules assez faibles) [Sec. III-3] et découvert et expliqué les mécanismes de l'instabilité « stick-slip » à bas taux de cisaillement [Sec. III-2]. L'ensemble de ces études rhéologiques pose une base théorique permettant une optimisation du fonctionnement des dispositifs magnétorhéologiques, tels que systèmes de lubrification ou d'amortissement de vibrations contrôlables.

En descendant vers l'échelle nanométrique de particules, on ne peut plus agir efficacement sur la rhéologie des suspensions magnétiques. Cependant leur comportement

reste toujours fortement dépendant du champ magnétique externe. Lorsque les interactions magnétiques entre nanoparticules sont encore relativement fortes, le champ externe induit une transition de phase colloïdale de type « gaz-liquide » ou « désordre-ordre ». La suspension se sépare en deux phases; des agrégats micrométriques apparaissent. Notre étude s'est focalisée sur l'effet de la séparation de phase sur la capture de nanoparticules (nanoclusters) par des collecteurs magnétiques (microsphères aimantées par un champ magnétique externe) [Chapitre IV]. Nous avons montré que la séparation de phase augmente considérablement l'efficacité de capture et que le processus de capture est régi par trois nombres sans dimensions : la concentration Φ en nanoclusters, le rapport de l'énergie magnétique sur l'énergie thermique – le paramètre d'interaction dipolaire α et le rapport de forces hydrodynamiques sur les forces magnétiques – le nombre de Mason Ma . Pour les deux configurations étudiées – capture par une microsphère isolée ou filtration par un empilement de microsphères – l'efficacité de filtration diminuait avec le nombre de Mason selon la loi d'échelle, $\Lambda \propto Ma^{-\kappa}$ avec $\kappa=0,8-1$. Ce comportement a été interprété par l'érosion des nuages de nanoclusters (formés autour des collecteurs) causée par la force hydrodynamique. Cette étude fondamentale de la séparation magnétique est susceptible d'avoir une application potentielle dans la séparation de molécules biologiques ou dans les systèmes de purification de l'eau par assistance magnétique.

Mes projets actuels sont orientés vers la continuation des études sur la séparation magnétique et vers la rhéologie des suspensions de fibres non-magnétiques. Plus précisément, nous souhaitons mieux comprendre l'effet de voisinage de collecteur sur le processus de capture de particules magnétiques submicroniques. Pour ce faire nous allons utiliser un réseau bidimensionnel ordonné de piliers cylindriques de nickel ou de fer réalisé par électroformage (collaboration avec le laboratoire Femto-ST, Université de Franche-Comté). Les piliers sont accrochés sur un substrat en verre et nous venons de réaliser un canal microfluidique [cf. figure ci-dessous] à travers lequel nous pousserons une suspension de nanoparticules/nanoclusters afin de mesurer simultanément la concentration de particules en sortie et la forme et la taille de dépôts de particules au sein du micro-filtre. Dans une perspective plus lointaine nous essayerons d'appliquer ce dispositif pour une séparation de molécules ou cellules biologiques adhérentes sur la surface de particules magnétiques fonctionnalisées.

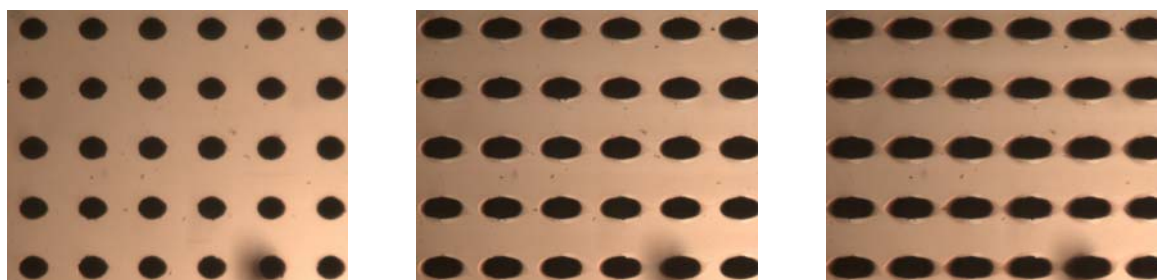


Figure. Séquence des images correspondantes aux résultats préliminaires sur la capture de nanoparticules par des piliers en nickel réalisés par électroformage. Le champ magnétique d'intensité 16 kA/m est appliqué horizontalement par rapport aux images.

En ce qui concerne la rhéologie des suspensions de fibres non-magnétiques, en collaboration avec le groupe de E. Lemaire du LPMC et du groupe de G. Ausias de l'Université de Bretagne-Sud, je m'intéresserai à la modélisation théorique des interactions entre fibres jouant un rôle décisif dans la réponse viscoélastique des suspensions concentrées – un sujet relativement peu développé et ayant une retombée technologique importante. A l'heure actuelle, les modèles théoriques existants ne permettent pas de décrire quantitativement le phénomène de rhéo-fluidification (diminution de la viscosité avec le taux de cisaillement) des suspensions de fibres non-Browniennes et de donner les lois d'échelles fiables pour des contraintes normales. J'espère pouvoir résoudre ces problèmes en utilisant l'approche de Férec et al. (2009) utilisant la probabilité de contact entre deux fibres lors de la moyenne de leur orientation. Je compte y inclure les forces colloïdales, de contact et de friction solide entre les fibres. Les résultats de ces études sont susceptibles d'avoir une application non seulement en rhéologie à l'échelle industrielle mais aussi dans le domaine biomédical – traitement de tumeurs par l'hyperthermie en utilisant un fluide magnétique composé de fibres au lieu de sphères [Wang (2012)] ou détection de molécules biologiques par l'effet magnéto-optique (basée sur une modification de la fréquence de rotation de fibres causée par l'adsorption de molécules à détecter [Newmann et al. (2008)]).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Ambashta, R.D. and M. Sillanpää. "Water purification using magnetic assistance: A review", *J. Hazard. Mater.* **180**, 38–49 (2010)
- Bashtovoi V., G. Bossis, P. Kuzhir, and A. Reks "Magnetic field effect on capillary rise of magnetic fluids" *J. Magn. Magn. Mater.* **289**, 376-378 (2005).
- Bashtovoi V., P. Kuzhir, and A. Reks "Capillary ascension of magnetic fluids" *J. Magn. Magn. Mater.* **252**, 265-267 (2002).
- Bashtovoi, V., B. M. Berkovsky, and A. N. Vislovich, *Introduction to Thermomechanics of Magnetic Fluids*. Hemisphere, New York (1988)
- Batchelor G.K., "Slender-body theory for particles of arbitrary cross-section in Stokes flow," *J. Fluid. Mech.* **44**, 419-440 (1970)
- Batchelor, G. K., "The stress generated in a non-dilute suspension of elongated particles by pure straining motion," *J. Fluid Mech.* **46**, 813–829 (1971).
- Bell R.C., D. Zimmerman, and N.M. Wereley., "Impact of Nanowires on the Properties of Magnetorheological Fluids and Elastomer Composites." *Electrodeposited Nanowires and their Applications*, Nicoleta Lupu, Editor. Intech Publishers, Vienna, Austria, Chapter 8, pp. 189-212 (2010).
- Bell R.C., D.T. Zimmerman, and N.M. Wereley, "Magnetorheology of Fe nanofibers dispersed in a carrier fluid", in "Magnetorheology: Advances and Applications", ed. N. M. Wereley (RSC Publishing, Cambridge, 2013), pp. 31-55.
- Bell R.C., J.O. Karli, A.N. Vavreck, D.T. Zimmerman, G.T. Ngatu and N.M. Wereley, "Magnetorheology of submicron diameter iron microwires dispersed in silicone oil", *Smart Mater. Struct.*, **17**, 015028 (2008).
- Bell R.C., E.D. Miller, J.O. Karli, A.N. Vavreck and D.T. Zimmerman, "Influence of particle shape on the properties of magnetorheological fluids," *Int. J. Mod. Phys. B*, **21**, 5018-5025 (2007).
- Berthier, S., *Optique des milieux composites*, Polytechnica, Paris (1993).
- Bica, D., L. Vekas, M. V. Avdeev, O. Marinica, V. Socoliuc, M. Balasoii and V. M. Garamus, "Sterically stabilized water based magnetic fluids : Synthesis, structure and properties". *J. Magn. Magn. Mater.* **311**, 17-20 (2007)
- Bideau D., J.-P. Troadec and L. Oger, *Comptes-rendus des séances de l'Académie des sciences. Série 2, Mécanique-physique, chimie, sciences de l'univers, sciences de la terre* ISSN 0750-7623, vol.**297**, 319-322 (1983)
- Blums, E., A. Cebers, and M.M. Mayorov, *Magnetic Fluids*. Walter de Gruyters, Berlin (1997)
- Bonnecaze R. T., and J. F. Brady, "Yield stresses in electrorheological fluids," *J. Rheol.* **36**, 73-115 (1992).
- Bossis G., O. Volkova, S. Lacis, and A. Meunier, "Magnetorheology: Fluids, Structures and Rheology," *Lect. Not. Phys.* **594**, 186–230 (2002).
- Bossis G., P. Kuzhir, M.T. Lopez-Lopez, A. Meunier, and C. Magnet. "Importance of Interparticle Friction and Rotational Diffusion to Explain Recent Experimental Results in

- the Rheology of Magnetic Suspensions”, in “Magnetorheology: Advances and Applications”, ed. N. M. Wereley (RSC Publishing, Cambridge, 2013), pp. 1-30.
- Bossis G., P. Lançon, A. Meunier, L. Iskakova, V. Kostenko and A. Zubarev, “Kinetics of internal structures growth in magnetic suspensions”, *Physica A* **392**, 1567-1576 (2013).
- Bossis, G., E. Lemaire, O. Volkova, and H. Clercx, “Yield stress in magnetorheological and electrorheological fluids: A comparison between microscopic and macroscopic structural models,” *J. Rheol.* **41**, 687-704 (1997).
- Brenner, H., “Rheology of a dilute suspension of axisymmetric Brownian particles,” *Int. J. Multiphase Flow* **1**, 195-341 (1974).
- Bruschke, M. V., and S. G. Advani, “Flow of generalized Newtonian fluids across a periodic array of cylinder,” *J. Rheol.* **37**, 479–498 (1993).
- Cēbers A., “The anisotropy of the surface tension at the magnetic-field-induced phase transformations”, *J. Magn. Magn. Mater.* **252**, 259 (2002).
- Chen, T-J., R. N. Zitter, and R. Tao, “Laser diffraction determination of the crystalline structure of an electrorheological fluid,” *Phys. Rev. Lett.* **68**, 2555–2558 (1992)
- de Vicente J., Bossis G., Lacis S. and M. Guyot, “Permeability measurements in cobalt ferrite and carbonyl iron powders and suspensions” *J. Magn. Magn. Mat.* **251**, 100-108 (2002)
- de Vicente J., F. Vereda, and J.-P. Segovia-Gutiérrez, “Effect of Particle Shape in Magnetorheology”, *J. Rheol.* **54**, 1337-1362 (2010)
- de Vicente J., J.P. Segovia-Gutiérrez, E. Anablo-Reyes, F. Vereda and R. Hidalgo-Alvarez, “Dynamic rheology of sphere- and rod-based magnetorheological fluids”, *J. Chem. Phys.* **131**, 194902 (2009).
- de Vicente, J., F. González-Caballero, G. Bossis, and O. Volkova, “Normal force study in concentrated carbonyl iron magnetorheological suspensions,” *J. Rheol.* **46**, 1295-1303 (2002).
- Doi, M., and S. F. Edwards, *The Theory of Polymer Dynamics*. Oxford University Press, New York (1986).
- Férec, J., G. Ausias, M. C. Heuzey, and P. J. Carreau, “Modeling fiber interactions in semiconcentrated fiber suspensions,” *J. Rheol.* **53**, 49–72 (2009).
- Folgar, F., and C. L. Tucker, “Orientation behavior of fibers in concentrated suspensions,” *J. Reinf. Plast. Compos.* **3**, 98–119 (1984)
- Ginder J. M., “Behavior of magnetorheological fluids”, *MRS Bull.*, **23** 26–29 (1998).
- Ginder J. M., and L. C. Davis, “Shear stresses in magnetorheological fluids: Role of magnetic saturation”, *Appl. Phys. Lett.* **65**, 3410-3412 (1994)
- Ginder J. M., L. C. Davis, and L. D. Elie, “Rheology of magnetorheological fluids: Models and measurements,” *Int. J. Mod. Phys. B* **10**, 3293-3303 (1996).
- Gómez-Ramírez A., M.T. López-López, J.D.G. Durán and F. González-Caballero, “Influence of particle shape on the magnetic and magnetorheological properties of nanoparticle suspensions”, *Soft Matter*, **5**, 3888–3895 (2009).
- Gómez-Ramírez A., P. Kuzhir, M.T. López-López, G. Bossis, A. Meunier, and J.D.G. Durán, “Steady shear flow of magnetic fiber suspensions: Theory and comparison with experiments”, *J. Rheol.* **55**, 43-67 (2011)

- Happel J. "Viscous flow in multiparticle systems: Slow motion of fluids relative to beds of spherical particles", *AIChE J.* **4**, 197-201 (1958).
- Klingenberg D. J., and C. F. Zukoski, "Studies on the steady-shear behavior of electrorheological suspensions," *Langmuir* **6**, 15-24 (1990).
- Klingenberg D.J., "Simulation of the dynamic oscillatory response of electrorheological suspensions: Demonstration of a relaxation mechanism", *J. Rheol.* **37** 199-214 (1993).
- Klingenberg, D. J., F. Vanswol and C. F. Zukoski, "The small shear rate response of electrorheological suspensions .1. Simulation in the point-dipole limit," *J. Chem. Phys.* **94**, 6160-6169 (1991).
- Kuzhir P. "Free boundary of lubricant film in ferrofluid journal bearings." *Tribology International* **41**, 256-268 (2008).
- Kuzhir P., A. Gómez-Ramírez, M.T. López-López, G. Bossis and A.Yu. Zubarev, "Non-linear viscoelastic response of magnetic fiber suspensions in oscillatory shear", *J. Non-Newt. Fluid. Mech.*, **166**, 373-385 (2011).
- Kuzhir P., G. Bossis, and V. Bashtovoi "Effect of the orientation of the magnetic field on the flow of a magnetorheological fluid. I. Plane channel." *J. Rheol.* **47**, 1373-1384 (2003-a).
- Kuzhir P., G. Bossis, V. Bashtovoi, and O. Volkova "Effect of the orientation of the magnetic field on the flow of a magnetorheological fluid. II. Cylindrical channel" *J.Rheol.* **47**, 1385-1398 (2003-b).
- Kuzhir P., G. Bossis, V. Bashtovoi, and O. Volkova "Flow of magnetorheological fluid through porous media" *European J. Mech. B – Fluids* **22**, 331-343 (2003-c).
- Kuzhir P., C. Magnet, G. Bossis and A. Meunier, "Rotational diffusion may govern the rheology of magnetic suspensions", *J. Rheol.* **55**, 1297-1318 (2011).
- Kuzhir P., C. Magnet, L. Rodríguez-Arco, M.T. López-López, A.Meunier, A. Zubarev, and G. Bossis, "Magnetorheological effect in the magnetic field oriented along the vorticity," *J.Rheol.* (2014 - submitted)
- Kuzhir P., M. T. López-López and G. Bossis, "Magnetorheology of fiber suspensions. II. Theory", *J. Rheol.*, **53** (2009), 127-151.
- Kuzhir P., M.T. Lopez-Lopez, G. Vertelov, Ch. Pradille, and G. Bossis. "Shear and squeeze rheometry of suspensions of magnetic polymerized chains." *Rheol. Acta* **47**, 179-187 (2008-a).
- Kuzhir P., M.T. Lopez-Lopez, G. Vertelov, Ch. Pradille, and G. Bossis. "Oscillatory squeeze flow of suspensions of magnetic polymerized chains." *J.Phys.: Cond Matt.* **20**, 204132 (2008-b).
- Landau, L. D., and E. M. Lifshitz, *Electrodynamics of Continuous Media*. Pergamon, New York (1984).
- Landau, L.D. and E.M. Lifshitz, *Fluid Mechanics. Course of Theoretical Physics*. Pergamon Press. New York (1987)
- Landau, L.D. and E.M. Lifshitz, *Statistical Physics*. Pergamon Press. New York (1980)
- Laun, H. M., C. Gabriel, and G. Schmidt, "Primary and secondary normal stress differences of a magnetorheological fluid (MRF) up to magnetic flux densities of 1 T," *J. Non-Newt. Fluid Mech.* **148**, 47-56 (2008).

- Lobkovsky, A. E. and T.C. Halsey, "Surface energy anisotropy for dipolar lattices", *J. Chem. Phys.* **103**, 3737 (1995)
- Looyenga, H. "Dielectric constants of heterogeneous mixtures", *Physica* **31**, 401-406 (1965)
- López-López M. T., Kuzhir P. and G. Bossis, "Magnetorheology of fiber suspensions. I. Experimental", *J. Rheol.* **53**, 115-126 (2009).
- López-López M.T., G. Vertelov, G. Bossis, P. Kuzhir, J. D. G. Durán. "New magnetorheological fluids based on magnetic fibers", *J. Mater. Chem.* **17**, 3839-3844 (2007).
- Lopez-Lopez M.T., P. Kuzhir and J.D.G Duran, "Normal stresses in a shear flow of magnetorheological suspensions: Viscoelastic versus Maxwell stresses", *J. Rheol.* **54**, 1119-1136 (2010).
- Lopez-Lopez M.T., P. Kuzhir, L. Rodriguez-Arco, J. Caballero-Hernandez, J.D.G. Durán, and G. Bossis, "Stick-slip instabilities in the shear flow of magnetorheological suspensions." *J. Rheol.* **57**, 1101-1119 (2013).
- López-López, M.T., P. Kuzhir, J. Caballero-Hernández, L. Rodríguez-Arco, J. D. G. Durán, and G. Bossis, "Yield stress in magnetorheological suspensions near the limit of maximum-packing fraction," *J. Rheol.* **56**, 1209-1224 (2012).
- Macosco Ch.W., *Rheology. Principles, Measurements, and Applications*, Wiley-VCH, Inc., New York; pp. 184-185, 238-256 (1994)
- Magnet C. "Mécanismes de capture de nanoparticules magnétiques: application à la purification de l'eau ». Thèse de doctorat en physique, Université de Nice-Sophia Antipolis (2013)
- Magnet C., P. Kuzhir, G. Bossis, A. Meunier, L. Suloeva, and A. Zubarev, "Haloing in bimodal magnetic colloids: the role of field induced phase separation." *Phys. Rev. E* **86**, 011404 (2012).
- Magnet C., P. Kuzhir, G. Bossis, A. Meunier, S. Nave, A. Zubarev, C. Lomenech and V. Bashtovoi, "Behavior of nanoparticle clouds around a magnetized microsphere under magnetic and flow fields," *Phys. Rev. E* **89**, 032310 (2014).
- Martin J.E., and R.A. Anderson, "Chain model of electrorheology", *J.Chem.Phys* **104**, 4814-4827 (1996).
- Newman D. M., J. Heptinstall, R. J. Matelon, L. Savage, M. L. Wears, J. Beddow, M. Cox, H.D.F.H. Schallig, and P. F. Mens, "A Magneto-Optic Route toward the In Vivo Diagnosis of Malaria: Preliminary Results and Preclinical Trial Data", *Biophys. J.* **95**, 994-1000 (2008)
- Persson, B. N. J., *Sliding Friction. Physical principles and applications*. Springer-Verlag, Berlin (2000).
- Phulé, P. P., M. T. Mihalcin, and S. Gene, "The role of the dispersed-phase remnant magnetization on the redispersibility of magnetorheological fluids," *J. Mater. Res.* **14**, 3037-3041 (1999).
- Pignon, F., A. Magnin, and J. M. Piau, "Thixotropic colloidal suspensions and flow curves with minimum: Identification of flow regimes and rheometric consequences," *J. Rheol.* **40**, 573-587 (1996).

- Pokrovskiy V.N., “*Statistical mechanics of diluted suspensions*”, Nauka, Moscow (1978), in Russian.
- Promislow, J.H.E and A.P. Gast, “Low-energy suspension structure of a magnetorheological fluid”, *Phys. Rev. E*, **56**, 642-651 (1997)
- Promislow, J.H.E and A.P. Gast, “Magnetorheological Fluid Structure in a Pulsed Magnetic Field”, *Langmuir* **12**, 4095-4102 (1996)
- Quemada, D., “Unstable flows of concentrated suspensions,” *Lect. Notes Phys.* **164**, 210-247 (1982).
- Rodriguez-Arco L., P. Kuzhir, M.T. Lopez-Lopez, G. Bossis, and J.D.G. Durán, “Instabilities of a pressure-driven flow of magnetorheological fluids.” *J. Rheol.* **57**, 1121-1146 (2013).
- Rosensweig R.E., *Ferrohydrodynamics*. Cambridge University Press, Cambridge, New York, (1985)
- Russell, W. B., D. A. Saville, and W. R. Schowalter, *Colloidal dispersions*. Cambridge University Press, Cambridge (1989)
- Schmid C. F., L.H. Switzer, and D.J. Klingenberg, “Simulations of fiber flocculation: Effects of fiber properties and interaction friction”, *J. Rheol.* **44**, 781-809 (2000).
- See, H., and R. Tanner, “Shear rate dependence of the normal force of a magnetorheological suspension,” *Rheol. Acta* **42**, 166-170 (2003).
- Servais C., J.-A. E Manson and S. Toll, “Fiber-fiber interaction in concentrated suspensions: Disperse fibers », *J. Rheol.* **43**, 991-1004 (1999).
- Shaqfeh, E. S. G., and G. H. Fredrickson, “The hydrodynamic stress in a suspension of rods,” *Phys. Fluid A* **2**, 7–24 (1990).
- Shkel, Y. M., and D. J. Klingenberg, “A continuum approach to electrorheology,” *J. Rheol.* **43**, 1307-1322 (1999).
- Shulman Z.P., V.I. Kordonsky, E.A. Zaltsgendler, I.V. Prokhorov, B.M. Khusid and S.A. Demchuk, “Structure, physical properties and dynamics of magnetorheological suspensions”, *Int J. Multiphase Flow*, **12**, 935-955 (1986).
- Shulman, Z. P., and W. I. Kordonsky, *Magnetorheological effect*, Nauka i Tehnika, Minsk, (1982), in Russian
- Sundararajakumar R.R and D.L. Koch, « Structure properties of sheared fiber suspensions with mechanical contacts », *J. Non-Newt. Fluid Mech.* **73**, 205-239 (1997)
- Svoboda, J. *Magnetic techniques for the treatment of materials*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Boston (2004)
- Switzer, L. H. and D. J. Klingenberg, “Flocculation in simulations of sheared fiber suspensions”, *Int. J. Multiph. Flow* **30**, 67-87 (2004).
- Tao R. and J.M. Sun, “Three-dimensional structure of induced electrorheological solid”, *Phys.Rev. Lett.* **67**, 398–401 (1991)
- Tao R. and Qi Jiang, “Structural transformations of an electrorheological and magnetorheological fluid”, *Phys. Rev. E* **57**, 5761-5765 (1998)
- Tao R., and K. Huang, “Reducing blood viscosity with magnetic fields”, *Phys. Rev. E* **84**, 011905 (2011)
- Tien, C. and B. V. Ramarao, *Granular Filtration of Aerosols and Hydrosols*. Elsevier Science & Technology Books, New York (2007)

- Toll S. and J.-A. E. Manson, “Dynamics of a planar concentrated fiber suspension with non-hydrodynamic Interaction », *J. Rheol.* **38**, 985-997 (1994).
- Van de Ven G.M., *Colloidal hydrodynamics*, Academic Press Limited, London (1989).
- Vereda F., J. de Vicente and R. Hidalgo-Álvarez, “Influence of a Magnetic Field in the Formation of Magnetite Particles via Two Precipitation Methods”, *Langmuir*, **23**, 3581-3589 (2007)
- Vereda, F., J. de Vicente and R. Hidalgo-Álvarez, “Physical Properties of Elongated Magnetic Particles: Magnetization and Friction Coefficient Anisotropies”, *Chem. Phys. Chem*, **10**, 1165-1179 (2009)
- Volkova, O., “Study of rheology of suspensions of magnetic particles,” Ph.D. thesis, Université de Nice-Sophia Antipolis (1998).
- Volkova, O., G. Bossis, M. Guyot, V. Bashtovoi and A. Reks, “Magnetorheology of magnetic holes compared to magnetic particles”, *J. Rheol.* **44**, 91-104 (2000).
- Wang B. “Rheology and magnetolysis of tumor cells”. Thèse de doctorat, Université de Nice-Sophia Antipolis (2012).
- Wooding, A., M. Kilner, and D. B. Lambrick, “Studies of the Double Surfactant layer Stabilization of Water-Based Magnetic Fluids”, *J. Coll. Int. Sci.*, **144**, 236-242 (1991).
- Zborowski, M. and J. Chalmers, *Magnetic cell separation*. Elsevier, Amsterdam (2008)

ANNEXE A: Article “Non-linear viscoelastic response of magnetic fiber suspensions in oscillatory shear”

par P. Kuzhir, A. Gomez-Ramirez, M.T. Lopez-Lopez, G. Bossis, A.Yu. Zubarev,
publié dans J. Non-Newt. Fluid Mech. 166, 373–385 (2011).

Non-linear viscoelastic response of magnetic fiber suspensions in oscillatory shear

P. Kuzhir^{a*}, A. Gómez-Ramírez^b, M.T. López-López^b, G. Bossis^a, A. Yu. Zubarev^c

^a Laboratory of Condensed Matter Physics, University of Nice – Sophia Antipolis, Parc Valrose 06108 Nice Cedex 2 France, kuzhir@unice.fr, bossis@unice.fr

^b Department of Applied Physics, University of Granada, Avda. Fuentenueva s/n, 18017, Granada, Spain, anagr@ugr.es, modesto@ugr.es

^c Department of Mathematical Physics, Ural State Univeristy, Lenin Av. 51, 620083 Ekaterinburg, Russia, Andrey.Zubarev@usu.ru

* Corresponding author: e-mail: kuzhir@unice.fr, tel: +33492076716, fax: +33492076536

Abstract

This paper reports the first study on the large amplitude oscillatory shear flow for magnetic fiber suspensions subject to a magnetic field perpendicular to the flow. The suspensions used in our experiments consisted of cobalt microfibers of the average length of 37 μm and diameter of 4.9 μm , dispersed in a silicon oil. Rheological measurements have been carried out at imposed stress using a controlled stress magnetorheometer. The stress dependence of the shear moduli presented a staircase-like decrease with, at least, two viscoelastic quasi-plateaus corresponding to the onset of microscopic- and macroscopic scale rearrangement of the suspension structure, respectively. The frequency behavior of the shear moduli followed a power-law trend at low frequencies and the storage modulus showed a high-frequency plateau, typical for Maxwell behavior. Our simple single relaxation time model fitted reasonably well the rheological data. To explain a relatively high viscous response of the fiber suspension, we supposed a coexistence of percolating and pivoting aggregates. Our simulations revealed that the former became unstable beyond some critical stress and broke in their middle part. At high stresses, the free aggregates were progressively destroyed by shear forces that contributed to a drastic decrease of the moduli. We have also measured and predicted the output strain waveforms and stress-strain hysteresis loops. With the growing stress, the shape of the stress-strain loops changed progressively from near-ellipsoidal one to the rounded-end rectangular one due to a progressive transition from a linear viscoelastic to a viscoplastic Bingham-like behavior.

Keywords: magnetorheology; fiber suspension; non-linear viscoelasticity; oscillatory shear

1. Introduction

Magnetorheological (MR) fluids are suspensions of magnetic micron-sized particles in a carrier liquid. The MR fluid particles are subject to a reversible aggregation and the MR fluid develops a large yield stress upon application of a magnetic field. This phenomenon is known as the magnetorheological effect [1, 2]. So, the magnetic and mechanical properties of these fluids can be efficiently controlled by external magnetic fields and this makes them attractive for several industrial applications. Controlled stiffness dampers and magnetorheological

finishing of optical surfaces have been successfully commercialized during the last decade and the other magnetorheological smart devices, such as controlled hydrodynamic bearings, are being developed [3]. The improvement of the real time control of these devices and the increase of the controllability range of their control parameters (flow rate, stiffness) are still important issues. In general, there are two ways of solving these problems: either by optimization of the fluidic and the magnetic designs of the considered device or by improving the properties of the MR fluid.

One way of improvement of the MR fluid stability and mechanical properties consists of using magnetic micro- or nanofibers instead of conventional spherical particles. The magnetic fiber suspensions have shown better sedimentation stability [4] and developed a yield stress a few times larger than that of the magnetic suspensions of spherical particles at the same magnetic field intensities and the same particle volume fraction [5–10]. Such enhanced magnetorheological effect in fiber suspensions have been explained in terms of the interfiber solid friction [11] and by enhanced magnetic permeability of these suspensions as compared to the permeability of conventional MR fluids [9, 12]. Note that the similar particle shape effect has been observed in electrorheological (ER) fluids [13–16] and was attributed to both the physical overlapping of the elongated particles and to their strong dielectric properties [17–18]. Kor and See [19] have recently carried out particle level simulations on ER fluids and also found the stress enhancement in suspensions of needle-like particles.

Almost all the studies on elongated particle-based MR or ER fluids were focused on the steady shear or the small amplitude oscillatory shear flows. These studies give an important insight into the understanding of the general rheological behavior of the suspensions but have limited applications in ER and MR smart devices. For instance, in MR dampers, the MR fluid is subject to a reciprocal large amplitude straining motion. Thus, investigation of the large amplitude oscillatory shear (LAOS) flow of magnetic fiber suspensions would be very helpful for this application. Apart from its engineering importance, the LAOS response of the magnetic fiber suspensions could bring valuable information on their nonlinear viscoelasticity in the wide range of the excitation frequencies.

In general, the LAOS tests have been successfully used to characterize the rheological properties of various kinds of soft materials, such as polymers, wormlike micelles, colloidal gels, biopolymer networks, see for instance [20, 21]. These tests consist of imposing a sinusoidal strain (or stress) to the material and recording its stress (or, respectively, strain) response. In the nonlinear viscoelastic regime, i.e. at large strains or stresses applied, the material response is non-sinusoidal with higher harmonics appearing. Fourier analysis of the measured response signal allows one to learn about a rheological behavior exhibited by the material (shear thinning/thickening, strain hardening/softening). The general framework of treatment and interpretation of the LAOS data has been developed by Wilhelm [22] and Ewoldt *et al.* [23].

A number of works has been devoted to the LAOS response of conventional ER fluids and MR fluids, both composed of spherical particles [24–32]. The electrorheological and

magnetorheological effects are essentially similar in nature, so both ER and MR fluids show similar behavior in oscillatory shear. In most of the works, the first harmonic (or fundamental) shear moduli were used as the principle measure of the viscoelastic response of these fluids. In experiments, both storage and loss moduli have been found to increase with the magnetic (or electric) field strength because of the field-induced aggregation of the MR (or ER) fluids. At small strains, the aggregates spanned the gap between rheometer plates and the MR and ER fluids showed an elastic behavior with the storage modulus substantially larger than the loss modulus. Nevertheless, the loss modulus was non negligible and even a few orders of magnitude larger than the one of the dispersing liquid of the suspension. Such viscous response of the suspensions was interpreted in the two following ways. First, McLeish *et al.* [33] supposed a co-existence in the ER fluid of the gap-spanning particle chains with the free chains attached to the wall by one of the ends. The gap-spanning chains were supposed to move affinely with the suspending liquid and contributed to the suspension storage modulus, while the free chains moved out of phase with the rheometer walls and bended under the hydrodynamic forces exerted by the suspending liquid. Thus, a small fraction of the free chains contributed to the suspension loss modulus. Moreover, different chain bending modes gave an infinite series of relaxation times. To fit their theory to experimental data on the loss modulus, the authors adjusted the volume fraction of the free chains. On the other hand, Klingenberg [34] has carried out particle level simulations and shown that the non negligible viscous response of the ER fluids could arise from non-affine motion of the particles inside the gap-spanning aggregates even at strains as small as 10^{-4} .

With increasing strain amplitude, the storage modulus experiences a slow decrease until some critical strain followed by an abrupt decrease above this strain. The loss modulus also decreases with the strain but in a less extent, so that, at large strains, both moduli are usually of the same order of magnitude signifying the transition from solid to liquid like behavior [35]. Parthasarathy and Klingenberg [26, 27] explained the smooth initial decrease of the storage modulus by a short-scale rearrangement of particles in aggregates and they interpreted the further abrupt drop of the modulus by the large-scale structure rearrangement and by rupture and reformation of gap-spanning structures.

In most cases, the frequency dependence of the shear moduli of ER and MR fluids followed a Maxwell-like behavior with the storage modulus increasing monotonically and attaining a high frequency plateau and the loss modulus having a maximum at intermediate frequency. Such dependence supports, at least qualitatively, both Mc Leish's "free chain hypothesis" [33] and Parthasarathy and Klingenberg's [27] observations of small and large scale cluster rearrangements.

A deeper understanding of the nonlinear viscoelastic response of the ER and MR fluid could be achieved by analyzing the stress-strain hysteresis loops, called Lissajous plots. When increasing the amplitude of the applied strain, the suspension stress response becomes non-linear and the Lissajous plots change their shape from the ellipsoidal shape at low strains to the parallelogram-like one at high strains [24]. Martin and Odinek [25] have attributed this particular shape of the Lissajous plots to rapid fragmentation and aggregation of particle

chains in oscillatory shear. They have proposed a phenomenological equation describing kinetics of chain aggregation/fragmentation and developed a theoretical model, which reproduced the experimental hysteresis loops reasonably well with a single fit parameter. Parthasarathy and Klingenberg [27] have also well reproduced the parallelogram-like hysteresis loops in their simulations and explained them in terms of plastic Bingham-like behavior. Namely, as the direction of shear is reversed, the stress varies rapidly until the structure yields, and the stress becomes independent of strain.

Tracking back to the ER and MR fluids composed of elongated particles, only the paper of Tsuda *et al.* [15] reports on the nonlinear viscoelastic response of such fluids – the ER whisker suspension. In their paper, the authors measured the complex shear modulus as function of the applied stress and have found a similar abrupt decrease of the modulus with increasing stress as in the case of suspensions of spherical particles. However, the solid-to-liquid transition in whisker suspensions (corresponding to the drop of the modulus) occurred at higher critical stresses. This was explained by the formation of branched intricate structures in whisker suspensions that were mechanically stiffer than the column structures in suspensions of spheres. No results have been presented on the stress and strain waveforms. Theoretical models have neither been reported to describe the LAOS response of the ER or MR suspensions of elongated particles. It is worth to mention the dipole interaction models of Kanu and Shaw [17] and de Vicente *et al.* [9] that predicted the elastic modulus of, respectively, ER and MR suspensions of needle-like particles in the linear viscoelastic regime at small applied stresses or strains.

In this paper we have carried out a detailed investigation of the large amplitude oscillatory shear flow of the magnetic fiber suspensions in the presence of an external magnetic field. In experiments, we apply a sinusoidal shear stress and measure the output strain waveform. We examine effects of the magnetic field strength, stress amplitude and excitation frequency on the strain signal as well as on the shear moduli of the fiber suspension. Particular attention is focused on the stress dependence of the loss modulus which, to our opinion, has never been clearly explained even for conventional suspensions of spherical particles. Finally, we develop a microstructural model that allows describing, at least semi-quantitatively, all observed rheological behaviors in the non-linear viscoelastic regime. In particular, to explain relatively high values of the loss modulus, we assume a specific structure of the fiber suspension, composed of both percolating aggregates and the free branches attached by one extremity to either the walls of a flow cell or to the percolating aggregates. These free branches move out of phase with the suspending liquid and therefore contribute to the loss modulus. Having some similarities with McLeish's string model [33], the one reported in the present paper seems to be more realistic and more appropriate to numerous branched structures that exist in fiber suspensions.

This paper is organized as follows. In the next Section 2, we present experimental tools and methods used in this study. In the Section 3, we develop a theoretical model allowing us to predict the shear moduli and the output strain waveforms in the regime of the applied sinusoidal stress. Both experimental and theoretical results are reported and compared in the

4th Section. In the last Section 5, the main conclusions are outlined and some perspectives are proposed for the further investigations.

2. Experimental

The magnetic fiber suspension used in our study was composed of rod-like cobalt particles dispersed in the silicon oil (Rhodorsil ®; VWR International, dynamic viscosity at 25°C is 0.485 Pa·s) at the volume fraction $\Phi=5\%$ and stabilized by an appropriate amount of aluminum stearate (Sigma-Aldrich). The cobalt particles were synthesized via a polyol method described in [7] and were $37\pm3\ \mu\text{m}$ in length and $4.9\pm1.0\ \mu\text{m}$ in diameter. The magnetization curve of these particles followed the Fröhlich-Kennely law [36] with the saturation magnetization $M_S=1366\pm8\ \text{kA/m}$ [7] and the initial magnetic susceptibility $\chi_i\approx70$. The dispersion of the particles in the silicon oil was performed according to the procedure described in [7, 8].

The oscillatory shear tests were carried out using the controlled-stress rheometer Thermo Haake RS150 equipped with the software allowing recording of the stress and strain waveforms. The titanium plate-plate geometry was used with the disk diameter of 35 mm and the gap between plates equal to 0.2 mm. A homogeneous magnetic field perpendicular to the rheometer plates was created by a solenoid placed around the measuring geometry.

The experimental protocol was as follows. At the beginning of each measurement, the suspension was presheared at $50\ \text{s}^{-1}$ during 1 min. Then, the magnetic field was applied and the suspension was kept at rest during 1 min. After that, we proceeded to either stress sweep or frequency sweep measurement. In both measurements, a sinusoidal stress of a fixed amplitude and frequency was applied to the suspension during the time necessary to produce 20 periods of oscillations. The strain waveforms were recorded during the last 5 periods. Then, one of the parameters (stress amplitude or excitation frequency) increased in a step manner, the other parameter kept fixed, and the corresponding waveforms were recorded. In this manner, we realized the stress ramp from $\sigma_0=0.4\text{Pa}$ to 400 Pa at the frequency $f=1\ \text{Hz}$ and the frequency ramp from $f=0.05\text{Hz}$ to 50Hz at two stress amplitudes, $\sigma_0=30\text{Pa}$ and 244Pa. The stress sweep was done for six values of the applied external magnetic field: 0, 6.1, 12.2, 18.3, 20.4 and 30.6 kA/m, while the frequency sweep was done for the strongest magnetic field, $H_0=30.6\ \text{kA/m}$. We estimated inertia torques generated by the rheometer at high-frequency limit and excluded those experimental points, for which the ratio of inertia torque to the applied (viscoelastic) torque was larger than 25%. For each test, the experimental waveforms and Lissajous stress-strain loops were plotted and analyzed. In addition to it, the first harmonic storage and loss moduli were plotted as function of either applied stress or excitation frequency.

3. Theory

In this section, we develop a microstructural model of the magnetic fiber suspension under oscillatory shear allowing us to relate the structure parameters (aggregates' orientation and size) to the macroscopic rheological properties of the suspension. Consider a fiber suspension

sandwiched between two parallel plates and subject to an external magnetic field, \mathbf{H}_0 , perpendicular to the plates, as shown in Fig.1a. The lower plate is at rest and the upper one performs a reciprocal motion with the velocity \mathbf{v} , and involves the suspension into oscillatory flow with a presumably linear velocity profile, $\mathbf{v}(t) = \dot{\gamma}(t)\mathbf{z}$, where $\dot{\gamma}(t)$ is the time-dependent shear rate. Oscillatory motion of the suspension is induced by an applied sinusoidal stress $\sigma(t) = \sigma_0 \cos \omega t$, where $\omega = 2\pi f$ is the angular frequency of oscillations, f is the excitation frequency, σ_0 is the stress amplitude.

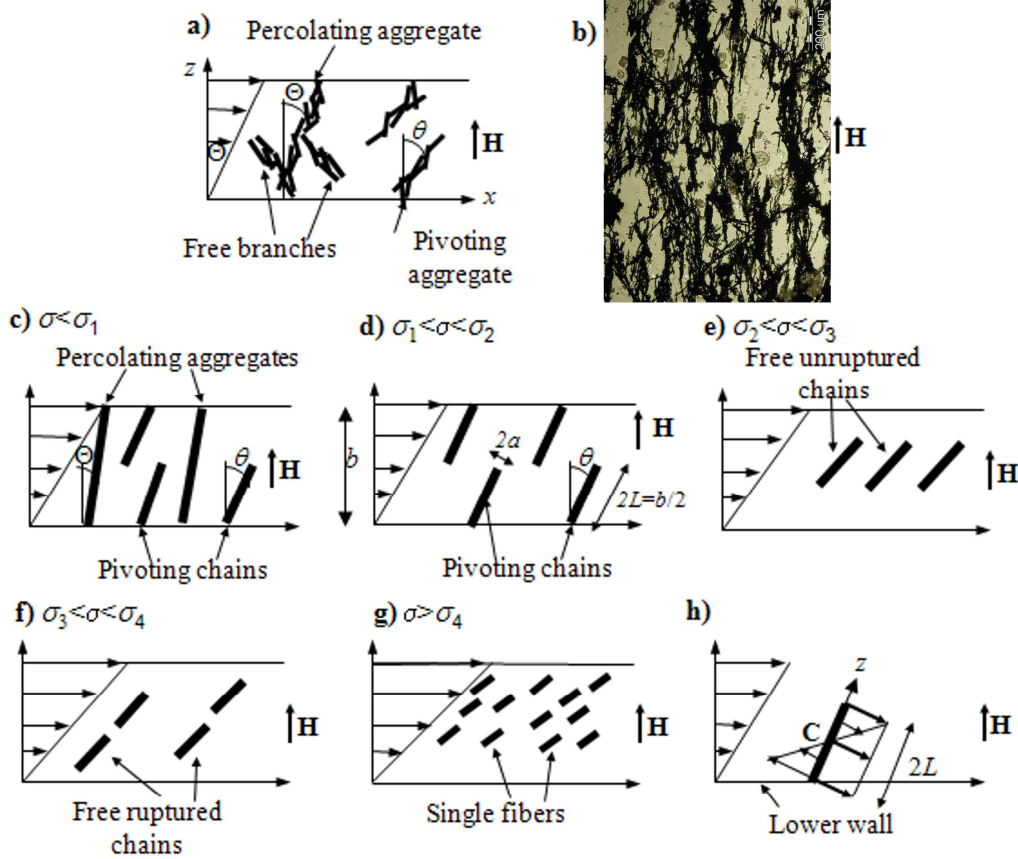


Fig.1. Microstructure of the magnetic fiber suspension: (a) – realistic representation of the suspension structure with percolating and pivoting aggregates and free branches of aggregates, all of them composed of non perfectly aligned fibers; (b) - the optical microscopy picture of the structure of quiescent fiber suspension subject to a magnetic field, $H_0=25$ kA/m [8]. In figures (c) – (g) the schematic representation of different microstructures evolving with increasing oscillation amplitude is shown: (c) – coexisting percolating aggregates and pivoting chains; (d) – pivoting chains; (e) – free chains detached from the walls; (f) – free chains ruptured by the tensile hydrodynamic force; (g) –single non-aggregated fibers at high stresses applied. In figure (h), a sketch for the calculation of the hydrodynamic torque on a pivoting chain is presented; in the coordinate frame of the chain, the solvent velocity profile is decomposed into a constant velocity profile at the chain center C (bold arrows) and a linear velocity profile (thin arrows).

The following assumptions and considerations are used in our model:

1. According to optical observations of the quiescent magnetic fiber suspensions performed in our previous work [8], in the presence of the magnetic field, the fibers are attracted to each

other and form a non-regular intricate network, as shown in Fig.1b. In such network, one can distinguish percolating aggregates extending between two extremities of the cell and free branches of different sizes, attached by one end to the percolating aggregates and having another end free. We suppose the existence of these types of aggregates in oscillatory shear flow, at least at small-to-moderate amplitudes. In particular, the suspension consists of a number of percolating aggregates, some non-percolating aggregates attached by one of the ends to the upper or the lower plate and some free branches attached by one of the ends to percolating aggregates, as depicted schematically in Fig. 1a. The motion of percolating aggregates is affine so that they contribute only to the elastic response of the suspension. The motion of the free branches and non-percolating aggregates could be out of phase with the motion of the suspending liquid, so both viscous and elastic contributions are expected and the relative importance of each contribution will depend on the ratio of hydrodynamic to magnetic forces exerted on the aggregates. The behavior of the non-percolating aggregates and free branches is essentially similar in nature and described by the same equation of motion, so, we shall no more distinguish these two types of aggregates and call them pivoting aggregates, keeping in mind that the oscillations of the free branches could be restricted to lower amplitudes because of eventual collisions with percolating aggregates.

2. The percolating aggregates are supposed to be thin chains of fibers stacked together both by their extremities and their lateral surfaces. In such configuration, the fibers can easily slide on each other, therefore, the percolating aggregates are easily extensible under strain. The pivoting aggregates are supposed to be straight and rigid single chains of fibers. The structure observation [Fig. 1b] reveals that these chains may have different length but it is not obvious to determine the chain length distribution for the non-equilibrium thermodynamic state of the magnetic suspension in the absence of Brownian motion. At this stage, we consider that all the pivoting chains have the same length, $2L$, equal to the half of the gap, b , between plates. Therefore, the chain length-to-diameter ratio – referred to as aspect ratio – is equal to: $p=b/(4a)$, with a being the fiber radius. This parameter is considered to be independent of the shear stress until a critical stress corresponding to the aggregate rupture by tensile hydrodynamic force. From the hydrodynamic point of view, the chains of fibers are assimilated to slender bodies and the Batchelor's slender body theory is used to describe their motion and generated stresses [37, 38].

3. To describe the quantities of particles and aggregates in the suspension, we introduce the volume fractions as follows: Φ is the volume fraction of particles in the suspension; ϕ is the relative volume fraction of the pivoting aggregates, i.e. the volume occupied by these aggregates divided by the total volume of all the aggregates; and $(1-\phi)$ is the relative volume fraction of percolating aggregates. ϕ is a free parameter of our model and could vary, in principle, between 0 and 1. We assume that the relative volume fraction, ϕ of pivoting aggregates does not depend on the applied stress until some critical stress, σ_1 , at which these aggregates become unstable and break (cf. Assumption #4). At higher stresses, only pivoting

aggregates exist and $\phi=1$. In other words, $\phi = \begin{cases} \text{adjustable parameter, } \sigma \leq \sigma_1 \\ 1, \sigma > \sigma_1 \end{cases}$

4. The suspension micro-structure is supposed to change with the increasing applied stress or strain, so, the five following sub-structures are expected. (I) At low-to-intermediate stresses, percolating clusters coexist with pivoting ones as explained above (Fig. 1c). (II) At some critical stress σ_1 , the percolating aggregates become unstable, break in their middle point and are transformed into pivoting aggregates of the length corresponding approximately to the half of the gap between walls: $2L \approx b/2$ (Fig.1d). This instability has been discovered in our simulations and is reported in the next Section 3. Since the radius of thin percolating aggregates is of the order of the fiber radius, a , the secondary pivoting chains (formed due to the breakage of the percolating aggregates) will have the aspect ratio, approximately equal to: $p \approx b/(4a)$, which is the same as the aspect ratio of the primary pivoting chains that existed before the breakage of the percolating chains. Thus, all the pivoting chains in this second aggregation regime are supposed to have approximately same size and aspect ratio, $p \approx b/(4a)$. (III) Oscillating chains are subject to tensile hydrodynamic forces exerted along their axis. These forces tend to detach them from the walls. The particles situated on the chain extremity attached to the wall are supposed to be trapped in the wall rugosities. So, the chain detachment is expected to be accompanied by the rupture of the bonds between the trapped particles and the neighboring particles. Thus, the chains detach from the wall and become totally free when the hydrodynamic force becomes larger than the cohesive magnetic force between particles (Fig.1e). The onset of the regime of free chains occurs at the second critical stress σ_2 and is governed by the balance between these forces. (IV) Further increase of the stress, provokes an increase in hydrodynamic tensile forces, which destabilize the free chains and provoke their rupture in their middle part (Fig.1f). So, beyond the third critical stress, σ_3 , the chain length is no more fixed but decreases progressively with increasing stress (or strain). We find that, at the same shear rate, the hydrodynamic force required to detach a chain from the wall is about four times the force required to destroy a free chain. Therefore, the 3rd regime of unruptured free chains is expected to extend over a broad range of applied stresses, $\sigma_2 < \sigma < \sigma_3$. (V) At high enough stresses, all the chains are completely destroyed and the suspension behaves as the one composed of isolated magnetic fibers (Fig.1g). The critical stress σ_4 corresponding to the onset of this regime is defined as the stress, at which the chain aspect ratio approaches to the one of a single fiber, namely, $p=7.6$.

5. In our model, we suppose that the percolating and pivoting aggregates do not slip on the walls. First, the magnetic field lines are concentrated in the rugosities of non-magnetic walls. This causes a strong adhesion of the aggregates to the walls, as pointed out by Laun *et al.* [39]. Second, the percolating aggregates are subject to tensile magnetic stresses, so the aggregates exert strong normal forces on rheometer walls [40]. Since the solid friction forces between the aggregate ends and the walls are directly proportional to the normal forces, we expect a strong wall friction, which could further enhance the adhesion between the aggregates and the walls.

6. Whatever the aggregation regime is, all the aggregates are supposed to oscillate in the shear xz -plane. The percolating aggregates in the first regime are always in phase with the strain, $\gamma(t)$, and their orientation angle is defined as: $\tan \Theta = \gamma(t)$ [Fig.1c]. The pivoting and free

chains are subject to the magnetic and hydrodynamic torques and make an angle $\theta(t)$ with the field direction, different from the angle Θ [Fig.1c].

7. The magnetic interactions between aggregates are taken into account by means of the mean field Maxwell-Garnett theory [41]. On the other hand, we neglect collisions and hydrodynamic interactions between aggregates in our fiber suspension of 5% volume fraction for the reasons discussed in [12]. Nevertheless, the validity of this hypothesis will be revisited in the following section. Under the present assumptions, the balance of the hydrodynamic and magnetic torques acting on the non-percolated and free aggregates reads:

$$\frac{8\pi L^3 f^\perp}{3\ln(2p)} \eta_0 (\dot{\gamma} \cos^2 \theta - \dot{\theta}) = \frac{\chi_f^2 (1-\Phi)}{2 + \chi_f (1-\Phi)} \mu_0 H^2 \cdot (2\pi a^2 L) \sin \theta \cos \theta \quad (1)$$

The demonstration of the expression for the hydrodynamic torque (left-hand side of the Eq. (1)) together with the numerical factor f^\perp is presented in Appendix, while the expression for the magnetic torque (right-hand side of the Eq. (1)) is given elsewhere [12]. The equation of motion of the non-percolated and free aggregates follows directly from Eq.(1):

$$\dot{\theta} = \dot{\gamma} \cos^2 \theta - \frac{1}{\tau(\theta)} \sin \theta \cos \theta, \quad (2)$$

and can be rewritten in the alternative form, as follows:

$$\frac{d \tan \theta}{dt} + \frac{\tan \theta}{\tau(\theta)} = \dot{\gamma}, \quad (3)$$

where $\tau(\theta)$ is the relaxation time, corresponding to a characteristic time required for the reorientation of the aggregate along the field direction in a quiescent fluid, and defined by the following equation:

$$\tau(\theta) = \frac{2 + \chi_f (1-\Phi)}{\chi_f^2 (1-\Phi)} \cdot \frac{4p^2 f^\perp}{3\ln(2p)} \cdot \frac{\eta_0 \mu^2(\theta)}{\mu_0 H_0^2} \quad (4)$$

In these equations, η_0 is the dynamic viscosity of the suspending liquid, $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ H/m is the magnetic permeability of vacuum, χ_f is the magnetic susceptibility of fibers, H is the intensity of the magnetic field inside the fiber suspension sandwiched between two plates. Because of the demagnetizing effect, this field is smaller by the factor μ than the external magnetic field, H_0 , namely, $H = H_0/\mu$, where μ is the relative magnetic permeability of the fiber suspension. The latter is the function of the aggregates' orientations and is defined using the Maxwell-Garnet theory. In the general case, covering all aggregation regimes, the expression for the magnetic permeability $\mu(\theta)$ reads:

$$\mu(\theta) = \phi \left[\mu_{\parallel} \cos^2 \theta + \mu_{\perp} \sin^2 \theta \right] + (1-\phi) \left[\mu_{\parallel} \frac{1}{(1+\gamma^2)^2} + \mu_{\perp} \frac{\gamma^2}{(1+\gamma^2)^2} \right], \quad (5)$$

where $\mu_{\parallel} = 1 + \Phi \chi_f$ and $\mu_{\perp} = \left[2 + \chi_f (1 + \Phi) \right] / \left[2 + \chi_f (1 - \Phi) \right]$ are the components of the suspension magnetic permeability along the major and minor axes of aggregates, the factors $1/(1 + \gamma^2)^2$ and $\gamma^2/(1 + \gamma^2)^2$ correspond to $\cos^2 \Theta$ and $\sin^2 \Theta$, respectively, with Θ - the orientation angle of percolating aggregates (Fig. 1c). The first term of this equation stands for the contribution of the pivoting and free chains to the magnetic permeability and the second term – to the contribution of the percolating aggregates. In the four last aggregation regimes, percolating aggregates no more exist, so, the second term of Eq. (5) disappears and ϕ is taken to be 1 in the first term. Note that, since the magnetic permeability depends on the chain orientation angle θ , the relaxation time τ also depends on it, and, so, does not remain constant over the oscillation period. We can consider τ to be constant in the case of small amplitude oscillations.

The hydrodynamic torque acting on pivoting chains appears to be roughly four times the torque acting on free chains of the same size and at the same shear rate. Therefore the relaxation time is about four times larger for pivoting chains as compared to free chains. The time τ is defined by the same Eq. (4) for both chains but the numerical factor f^{\perp} is different, as pointed out in Appendix.

In three first aggregation regimes (Figs. 1c-e), the aspect ratio of the pivoting and free unruptured chains is fixed and equal to: $p = b/(4a)$. In the regime of the free ruptured chains (Fig. 1d), their aspect ratio is governed by the balance of hydrodynamic tensile and magnetic forces, the expressions for these forces read:

$$F_h = \frac{\pi L^2 f_2^{\parallel}}{\ln(2p)} \eta_0 \dot{\gamma} \sin \theta \cos \theta, \quad (6)$$

$$F_m = 2\pi\mu_0 M_S Ha^2 \cos^2 \theta \quad (7)$$

where M_S is the saturation magnetization of magnetic fibers, $f_2^{\parallel} = (1 + 0.5\varepsilon)/(1 - 1.5\varepsilon)$. The magnetic force [Eq.(7)], consolidating the chains is the attractive force acting between two contacting fibers. This force was calculated using the Ginder's approach considering saturation effects in touching magnetic particles [42], as specified in details in [12]. In our model we consider that over a given oscillation period the free chain keeps the same length. Both the magnetic and hydrodynamic forces vary during the period of the chain oscillation. The chains are considered to be stable when the hydrodynamic tensile force is smaller than the magnetic force. But if, at a certain orientation angle, θ , the hydrodynamic force becomes larger than the magnetic one, the chains are supposed to break into two parts. We suppose that the rupture occurs when the maximum ratio of both forces, over the period, is equal to unity, namely: $\max(F_h / F_m) = 1$. Thus, by means of the Eqs. (6), (7), the expression for the aspect ratio of the ruptured free chains reads:

$$\left[\frac{p^2 f_2^{\parallel}}{\ln(2p)} \right]_{\text{ruptured}} = \frac{2\mu_0 M_s H_0}{\eta_0 \cdot \max[\mu \dot{\gamma} \tan \theta]} \quad (8)$$

Here we have taken into account that the internal magnetic field is $H=H_0/\mu$.

Note that the same force balance [Eqs. (6)-(8)] holds for determining the critical stress σ_2 corresponding to transition between the regimes of pivoting and free chains (the stress, at which the pivoting chains are ruptured from the walls). In this case, we have only to replace in Eqs. (6), (8) the numerical factor f_2^{\parallel} by appropriate value $f_2^{\parallel} = 4(1+0.307\varepsilon)/(1-0.5\varepsilon)$ and take the aspect ratio fixed and equal to $p=b/(4a)$. The critical stress σ_2 intervenes implicitly into the Eq. (8) through the product, $\mu \dot{\gamma} \tan \theta$, which is found by solving simultaneously Eqs. (3), (9).

In the most general case, the shear stress developed in our fiber suspension has a contribution from the suspending liquid, σ_s , a contribution from percolating aggregates, σ_p , and a contribution from pivoting or free ones, σ_{f-p} , the two last weighed by the appropriate volume fraction, $(1-\phi)$ and ϕ , respectively, such that the total stress is

$$\begin{aligned} \sigma = \sigma_s + \sigma_{f-p} + \sigma_p = \eta_0 \dot{\gamma} + \phi \left[\Phi \eta_0 \dot{\gamma} \left(2 + \frac{2p^2 f_1^{\parallel}}{3 \ln(2p)} \sin^2 \theta \cos^2 \theta \right) + \right. \\ \left. + \Phi \mu_0 H^2 \frac{\chi_f^2 (1-\Phi)}{2 + \chi_f (1-\Phi)} \sin \theta \cos^3 \theta \right] + (1-\phi) \cdot \Phi \mu_0 H^2 \frac{\chi_f^2 (1-\Phi)}{2 + \chi_f (1-\Phi)} \cdot \frac{\gamma}{(1+\gamma^2)^2}, \end{aligned} \quad (9)$$

where the factor $\gamma/(1+\gamma^2)^2$ corresponds to $\sin \Theta \cos^3 \Theta$ for percolating aggregates and $f_1^{\parallel} = (1+0.64\varepsilon)/(1-1.5\varepsilon)$, $\varepsilon = 1/\ln(2p)$. In the Eq. (9), the contribution from pivoting or free chains, σ_{f-p} , has both hydrodynamic and magnetic terms, while the contribution from the percolating aggregates, σ_p , has only magnetic term arisen from the restoring magnetic torque. The hydrodynamic term is absent in σ_p because the percolating aggregates move affinely with the suspending liquid. In particular, these aggregates are supposed to be very thin (aspect ratio about 40), so at any point on the aggregate surface, there is no velocity difference between the solid and liquid phases. McLeish *et al.* [33] have also neglected the viscous dissipation coming from percolating chains and obtained a reasonable correspondence with experiments for the frequency dependence of the storage modulus. The last term of the Eq. (9) appears only in the first aggregation regime. In the last four regimes, the percolating aggregates are absent, and $\phi=1$.

The Eqs. (3)-(5), (8), (9) for the regime of free ruptured chains or (3)-(5), (9) for other four regimes form a closed system, which is solved under the initial conditions, as follows: $\theta(0)=0$ and $\chi(0)=0$. Both the strain, $\chi(t)$ and the angle $\theta(t)$ are unknown functions, so, by change of

variables, $\Psi(t) = \int_0^t (\tan \theta / \tau) dt$, we reduce a pair of differential equations (3), (9) into a single

second order differential equation with respect to the function $\Psi(t)$. Once this function is determined, the unknowns, $\theta(t)$ and $\gamma(t)$ are found as: $\tan \theta = \tau \dot{\Psi}$ and $\gamma = \tau \dot{\Psi} + \Psi$. This trick is, however, used only for the first regime of coexisting percolating and pivoting aggregates. In the other four regimes, we solve the Eq.(9) directly for $\theta(t)$, after having replaced $\dot{\gamma}$ by the left-hand side of the Eq.(3).

At the next step, the output signal, $\gamma(t)$, is expanded into Fourier series as follows [43]:

$$\gamma(t) = \sigma_0 \sum_n \{J_n'(\sigma_0, \omega) \cos(n\omega t) + J_n''(\sigma_0, \omega) \sin(n\omega t)\}, \quad (10)$$

where J_n' , J_n'' are the n -th harmonic real and imaginary part of the compliance, respectively. In our study, we use the fundamental shear moduli, G_1' and G_1'' as the principle characteristic of the fiber suspension viscoelasticity. These quantities are related to the compliance through the following expressions:

$$G_1' = \frac{J_1'}{J_1'^2 + J_1''^2}, \quad G_1'' = \frac{J_1''}{J_1'^2 + J_1''^2} \quad (11)$$

In the plate-plate geometry used in our experiments, the shear strain depends on the radial coordinate of the geometry, therefore, we must perform the Mooney correction for the stress amplitude, σ_0 , and for the shear moduli. The relation between the amplitude of the apparent stress, σ_a , measured by a rheometer, and the amplitude of the strain, γ_R , measured at the border of the rotating plate, takes the form [44]:

$$\sigma_a = \frac{4}{\gamma_R^3} \int_0^{\gamma_R} \sigma_0 \gamma_0^2 d\gamma_0 \quad (12)$$

In the present paper, we consider the stress controlled mode of the oscillatory shear. So, in order to perform the Mooney correction, first, we calculate the strain amplitude γ_0 as function of the non-corrected stress σ_0 with the help of the Eq. (10), then, we make a polynomial fit to σ_0 versus γ_0 dependence and finally we perform integration [Eq. (12)]. The shear moduli are calculated using the Eq. (11) and subsequently corrected by a multiplier σ_a/σ_0 . All results presented along this paper refer to the corrected quantities.

We shall now analyze our theoretical and experimental results on the shear moduli of the suspension as well as on the output signal waveforms.

4. Results and discussion

4.1. Shear moduli

Experimental dependencies of the shear moduli, G_1' and G_1'' on the stress amplitude, σ_0 , are shown in Figs.2a,b for the excitation frequency, $f=1\text{Hz}$ and for six values of the external magnetic field, H_0 . In all cases, both moduli increase with the growth in the magnetic field

intensity and decrease with the stress amplitude. In particular, a short linear viscoelastic plateau at $\sigma_0 \lesssim 1 \text{ Pa}$ is followed by a rapid decrease of the moduli until a second quasi-plateau, which is better distinguished for the loss modulus curves. After this second quasi-plateau, there is a second abrupt decrease of the moduli, at the end of which the storage modulus shows the third final plateau after some local minimum.

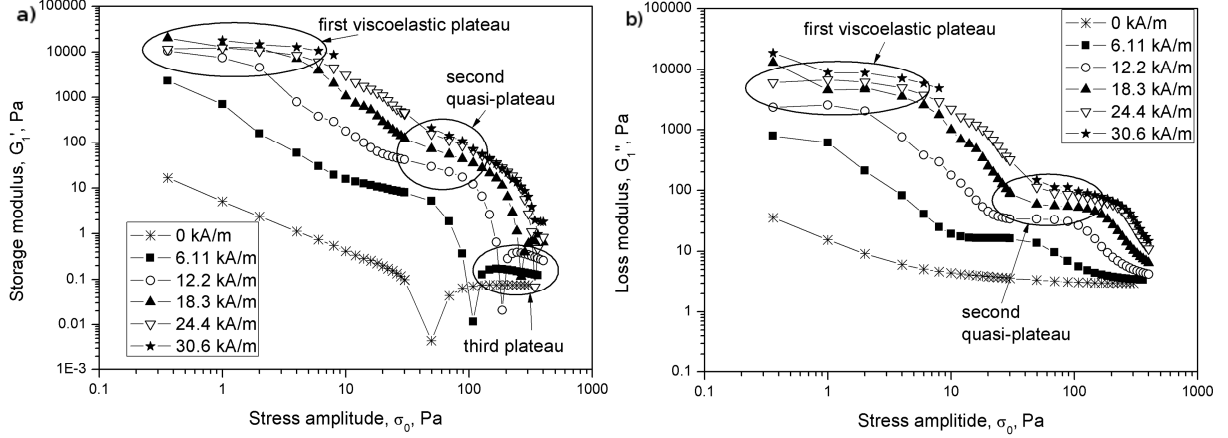


Fig.2. Experimental stress dependencies of the storage (a) and loss (b) moduli at the excitation frequency of 1 Hz

The first viscoelastic plateau, which appears only for the magnetic fields $H_0 \geq 12.2 \text{ kA/m}$, corresponds to the strain amplitudes, γ_0 , as low as $10^{-4} - 10^{-3}$. At such strains, the upper plate displacement during an oscillation cycle is as small as 20-200 nm, i.e. much smaller than the fiber's minor dimension – diameter $2a = 4.9 \mu\text{m}$. Thus, we cannot expect a homogenous deformation of the aggregates, but rather a rearrangement of fibers inside the aggregates accompanied by their microscopic displacement and/or by their elastic bending. The latter could explain high values of the storage modulus at small amplitudes (more than 10 kPa at the particle volume fraction of 5%). The large values of the loss modulus could come from the non-affinity of the fiber displacement on microscopic scale, as pointed out by Klingenberg [34]. The first decrease of the storage moduli followed by a second quasi-plateau probably corresponds to a gradual transition from microscopic-to-macroscopic scale deformation of the suspension structure. At the end of this transition, the percolating aggregates are expected to be strained uniformly at small but measurable angles. Actually, at the magnetic field intensity, $H_0 = 30.6 \text{ kA/m}$, the second quasi-plateau starts at $\gamma_0 \approx 0.1$ corresponding to the upper plate displacement of $20 \mu\text{m}$, which is at least, five times the fiber diameter. This second quasi-plateau is attributed to the second quasi-linear viscoelastic regime governed only by macroscopic deformations of the structure. Starting from this quasi-plateau, we can safely apply our theory. For the better comparison with experiments, we plot both experimental and theoretical dependencies $G'_1(\sigma_0)$, $G''_1(\sigma_0)$ in Fig.3 for the magnetic field intensity $H_0 = 30.6 \text{ kA/m}$ and consider the stress range $\sigma_0 > 30 \text{ Pa}$ corresponding to the beginning of the second quasi-plateau.

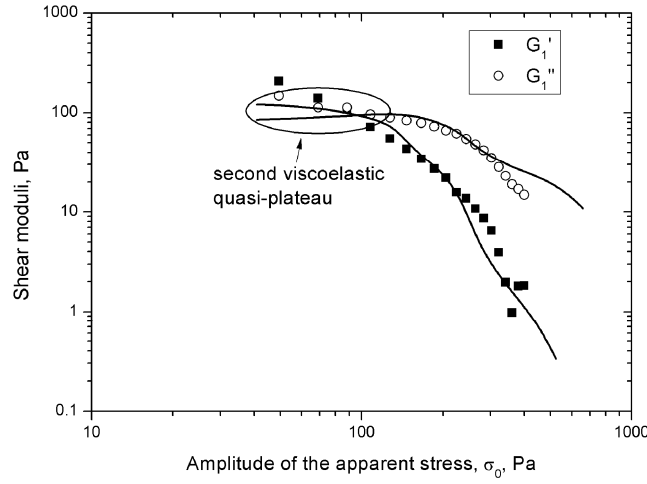


Fig.3. Comparison theory-experiments for the stress-dependence of the shear moduli at the magnetic field intensity, $H_0=30.6$ kA/m and frequency $f=1$ Hz. The fit parameter of the model is chosen to be $\phi=0.7$. Solid lines correspond to calculations and points – to experimental results.

The best correspondence between theory and experiments is achieved for the values of the fitting parameter equal to $\phi=0.7$. This parameter is kept the same throughout all our simulations. Nevertheless, in the broad range of ϕ ($0.5 < \phi < 1$), the calculated shear moduli differed not more than two times from the values reported in Fig.3.

After a second viscoelastic quasi-plateau (which extends from $\sigma_0 \approx 40$ Pa to $\sigma_0 \approx 100$ Pa), a more gradual decrease in shear moduli is caused first by an abrupt increase in oscillation amplitude of the aggregates and, second, by their rupture starting from the critical stress equal to 430 Pa in our theory. The storage modulus is subject to a more drastic decrease than the loss modulus. The crossover of both moduli occurs at $\sigma_0 \approx 100$ Pa and is well captured by our model. In our calculations, we did not reproduce the small local minimum of the storage modulus at $\sigma_0 \approx 350$ Pa [Fig.3]. A small increase of the storage modulus after this local minimum could occur because of the short-range hydrodynamic interactions and collisions between aggregates, which would restrict the aggregate motion to smaller amplitudes. Note that, apart from this local minimum, both experimental and theoretical curves $G'_1(\sigma_0)$, $G''_1(\sigma_0)$ are relatively smooth in the whole range of the applied stresses, thus, the transitions between the five aggregation regimes are not clearly distinguishable in these curves.

However, the transition between the regime of coexisting percolating and pivoting aggregates [Fig.1c] to the regime of purely pivoting aggregates [Fig.1d] requires a special attention. At $\sigma_0 > 140$ Pa, the solution for the strain $\chi(t)$ becomes strongly asymmetric relative to the equilibrium position, $\chi=0$, which does not have any physical sense. The percolating clusters are considered to be unstable and they are supposed to break in the middle, remaining attached to one of the walls. So, they transform into pivoting aggregates, which, according to our calculations, are stable in the broad range of applied stress. Note that this instability is the one, which defines the static yield stress through its maximum versus applied strain [45].

It is worth mentioning that, in the limit of small deformations, $\gamma \ll 1$, $\theta \ll 1$, our model admits the following analytical solution for the shear moduli at the second viscoelastic plateau:

$$G_1' = (G_1')_{f-p} + (G_1')_p = \phi \cdot \Phi \mu_0 H^2 \frac{\chi_f^2 (1-\Phi)}{2 + \chi_f (1-\Phi)} \cdot \frac{(\omega\tau)^2}{1 + (\omega\tau)^2} + (1-\phi) \cdot \Phi \mu_0 H^2 \frac{\chi_f^2 (1-\Phi)}{2 + \chi_f (1-\Phi)} \quad (13)$$

$$G_1'' = (G_1'')_{f-p} + (G_1'')_s = \phi \cdot \Phi \mu_0 H^2 \frac{\chi_f^2 (1-\Phi)}{2 + \chi_f (1-\Phi)} \cdot \frac{\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2} + 2\phi \frac{\Phi}{\Phi_a} \eta_0 \omega + \eta_0 \omega \quad (14)$$

Here, the $(G_1')_{f-p}$ and $(G_1')_p$ terms in the expression for G_1' stand for the elastic contributions of the pivoting/free and percolating aggregates, respectively. The loss modulus G_1'' has only a viscous contribution $(G_1'')_{f-p}$ from pivoting/free chains (first two terms) and a solvent contribution, $(G_1'')_s = \eta_0 \omega$. The term $2\phi(\Phi/\Phi_a)\eta_0 \omega$ arises from the general expression for the viscous stress tensor of anisotropic particle suspensions [46, 47] and corresponds to the viscous dissipation due to eventual rotations of the chains around their major axis when they are slightly shifted from the shear plane. According to Eqs. (13), (14), the resultant response of the system of percolating and pivoting aggregates has features of the Maxwell-like and Kelvin-Voigt behaviors. The former is provided by pivoting (or free) chains with the relaxation time τ , and the latter comes from percolating aggregates, which contribution to the storage modulus is frequency-independent. The resultant frequency behavior, predicted by Eqs. (13), (14) for the linear viscoelastic regime, is illustrated in Fig.4a. The low-frequency plateau of the storage modulus (solid curve) is due to the elastic response of the percolating aggregates. At growing frequencies, pivoting chains give a supplementary contribution to the storage modulus, which becomes frequency independent in the limit $(\omega\tau) \gg 1$ and provides the high-frequency plateau of G_1' . The loss modulus increases linearly with ω in the low-frequency limit. At high frequencies, pivoting chains contribute to a decrease of the loss modulus ($(G_1'')_{f-p} \sim (\omega\tau)^{-1}$), but the solvent contribution remains always increasing. So, the theoretical N-shape of the frequency dependence of the loss modulus is explained by a competition between both contributions, such that, in the limit $(\omega\tau) \gg 1$, the aggregate contribution is shadowed by the solvent one and loss modulus again increases linearly with the frequency. The experimental data, obtained for a relatively low stress, $\sigma_0 = 30 \text{ Pa}$, are not in a good correspondence with our model. A possible reason for such discrepancy is that, at this stress, a microscopic-scale rearrangement of fibers inside the aggregates is still important. However, both in experiments and in theory, we find a high-frequency plateau of the storage modulus and do not observe an important decrease of the loss modulus, as reported by McLeish *et al.* [33]. Perhaps, this is because in their study, the authors did not achieve the frequencies high enough to produce significant viscous response of the solvent. Since our theory is more relevant for large oscillation amplitudes, let us inspect now the frequency dependence of the shear moduli at large stress, $\sigma_0 = 244 \text{ Pa}$ [Fig.4b].

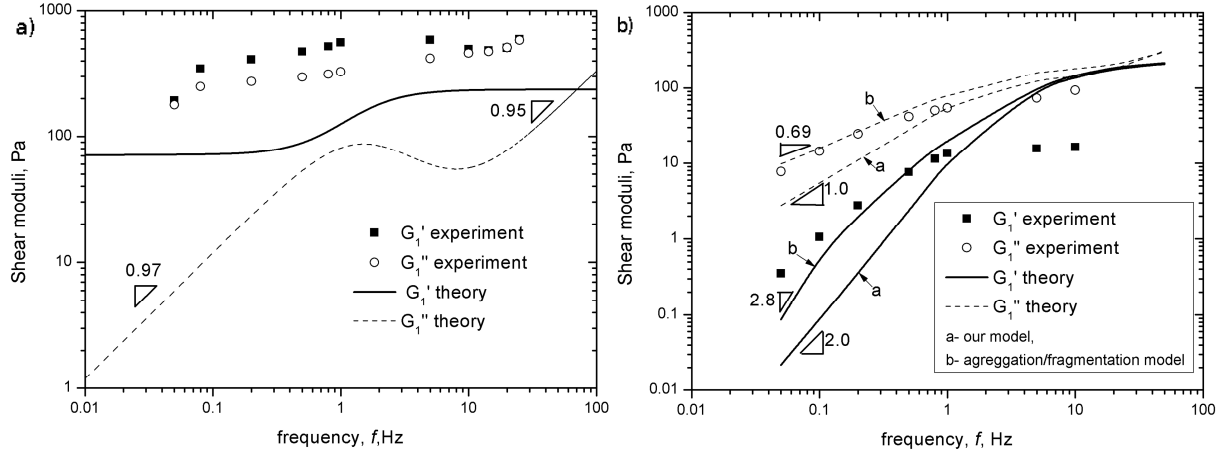


Fig.4. Frequency dependence of the shear moduli in the linear (a) and nonlinear (b) viscoelastic regimes. The stress amplitude is $\sigma_0=30$ Pa in the first case (a) and 244 Pa in the second case (b). In both cases, the magnetic field intensity is $H_0=30.6$ kA/m.

We see that our theory (curves denoted by “a” in Fig. 4b) predicts a similar behavior as the one observed in experiments, however, the quantitative agreement is worse than for the stress dependence of the shear moduli. According to calculations, at the given stress, $\sigma_0=244$ Pa, the suspension develops the second aggregation regime – regime of pivoting chains, within the whole frequency range considered ($0.05\text{Hz} < f < 50\text{Hz}$). Since the percolating aggregates are absent, we do not observe a low-frequency plateau of the storage modulus [Fig.4b]. In theory, the latter increases as ω^2 at low frequencies and approaches a plateau at $f > 10\text{Hz}$. Such behavior of the storage modulus is relevant for the Maxwell viscoelastic response, as discussed above. In experiments, G_1' shows a weaker dependence at low frequencies ($G_1' \propto \omega^{1.34}$) and the final plateau is shifted to lower frequency. The loss modulus also grows monotonically with the frequency (as ω^1 in theory and $\omega^{0.73}$ in experiments) and does not show any local minimum as the one predicted for linear viscoelastic regime. Apart from a solvent contribution, a supplementary hydrodynamic contribution from aggregates appears at high stresses. Thus, the maximum of the $G_1''(f)$ curve might be suppressed by these hydrodynamic terms, both increasing with the frequency. Note finally that the loss modulus appears to be larger than the storage modulus within the whole frequency domain, that stands for the liquid-like behavior of the fiber suspension at the given stress amplitude and the given magnetic field.

4.2. Supplementary characteristics of non-linear viscoelasticity

Another important characteristic of the LAOS response of the fiber suspension is the dependency of the stress amplitude on the strain amplitude, shown in Fig.5 for the magnetic field intensity $H_0=30.6$ kA/m and the frequency $f=1\text{Hz}$. This dependency shows clearly a strain softening behavior of the fiber suspension with the progressive decrease in the slope. At increasing stress, the oscillation amplitude increases, and the suspension structure becomes less rigid. First, the aggregates detach from the wall, then they are ruptured by the tensile force exerted by the ambient liquid. This should explain the strain softening observed. In the

present case of the controlled stress (solid line and points in Fig.5), the $\sigma_0(\gamma_0)$ -curve shows a power-law dependence at the strain amplitudes $\gamma_0 < 3$ and becomes quasi-linear at $\gamma_0 > 5$. We observe a fairly good correspondence between theory and experiments at the applied stress up to 300 Pa. Above this value, our theory (solid curve) underestimates the strain amplitude and predicts a stronger elastic response. Such discrepancy could come from the overestimation of the length of chains subject to tensile hydrodynamic force.

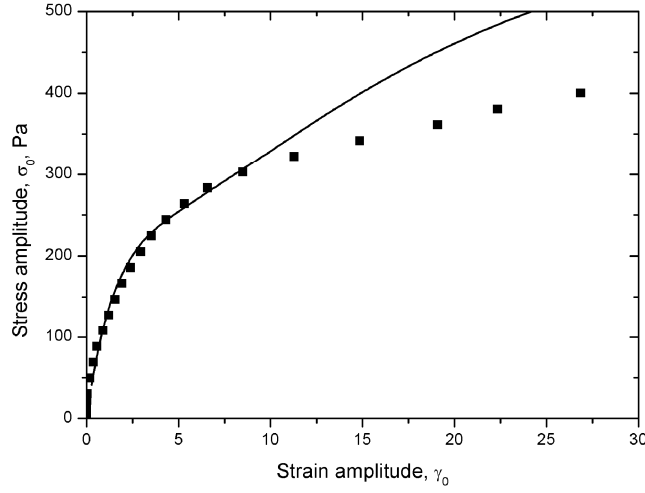


Fig.5. Stress amplitude, σ_0 , versus strain amplitude, γ_0 . Line stands for the theory, points – for experiments. The magnetic field intensity is $H_0=30.6$ KA/m and the excitation frequency is $f=1$ Hz.

Useful information on the non-linear viscoelastic response can be provided by the waveforms and Fourier analysis of the output strain. In Fig.6, we present a set of the plots, including strain waveforms, Lissajous plots and harmonic analysis of the strain waveforms, for the frequency $f=1$ Hz, magnetic field intensity $H_0=30.6$ kA/m and for the three values of the applied stress amplitude, $\sigma_0=127$, 244 and 342 Pa. These values correspond to three first aggregation regimes: regime of co-existing percolating and pivoting aggregates (Fig.1c), regime of pivoting chains (Fig.1d) and regime of free non-ruptured chains (Fig.1e).

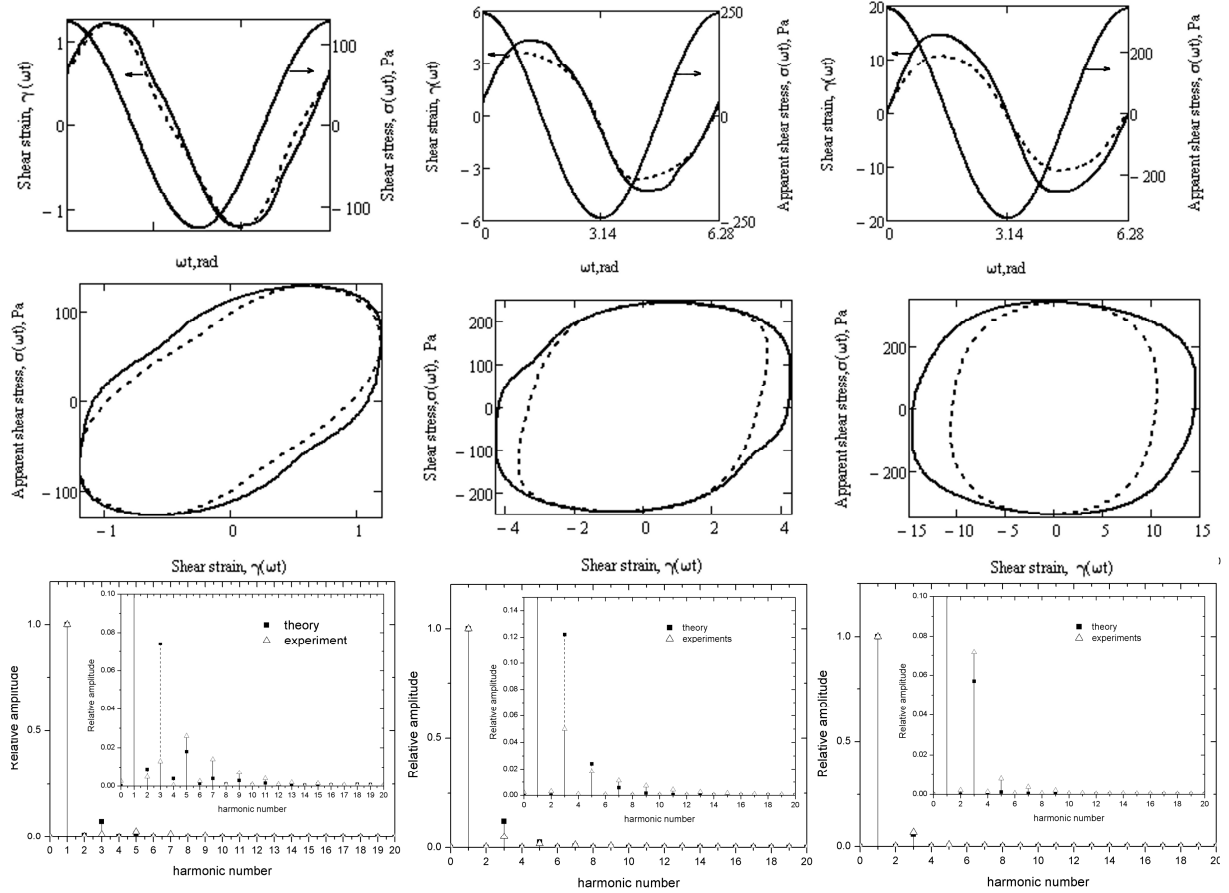


Fig.6. From top-to-bottom: strain waveforms (solid line – experiments, dash line – theory); Lissajous plots (solid line – experiments, dash line – theory); Fourier analysis of the strain waveforms. All the data are collected for the excitation frequency $f=1\text{Hz}$, the magnetic field intensity $H_0=30.6\text{ kA/m}$ and for the three values of the amplitude σ_0 of the applied stress: 127 Pa (left column), 244 Pa (middle column) and 342 Pa (right column).

The strain waveforms show an important phase-shift with respect to the applied stress [first row in Fig. 6]. This phase-shift increases with increasing stress, signifying a progressive transition from solid-to-liquid-like behavior, which is consistent with the stress dependence of the shear moduli [Figs.2, 3]. The measured waveforms (solid lines) are non-sinusoidal that correspond to the nonlinear viscoelastic response of our suspension, and our theory (dashed lines) reproduces these waveforms reasonably well. Note that analysis of the output waveforms can only be reliable at a low noise level or at a high signal-to-noise ratio. For the three values of the applied stress shown in Fig.6, the signal-to-noise ratio is estimated as the square of the signal amplitude –to noise amplitude ratio and is found to be about 10^4 , or 40 dB in decibel units.

The viscoelastic non-linearity can also be visualized in Lissajous plots, $\sigma(t)$ versus $\gamma(t)$ [second row of the Fig.6]. We should keep in mind that this analysis can only be efficient at moderate-to-high levels of non-linearity. At the stress amplitude, $\sigma_0=127\text{ Pa}$, a near-oval shape of the Lissajous plot is observed both in experiments (solid curve) and in theory (dashed curve). This shape indicates that, at the considered stress, we are still not far from the linear viscoelastic regime. The viscoelastic state at $\sigma_0=127\text{ Pa}$ belongs to the end part of the

viscoelastic quasi-plateau [Fig.3]. At higher stress, the Lissajous plots become more compressed, their shape tends to a rounded-end rectangular one at $\sigma_0=342$ Pa. Such a shape could suggest a viscoplastic behavior of the suspension: at growing strains, the stress remains nearly constant until the structure yields and the stress is rapidly released when the strain direction is reversed. A similar explanation has been given by Parthasarathy and Klingenberg [27] for the LAOS response of ER fluids, however, the shape of their Lissajous plots were much noisier than the one reported in Fig.6. Note finally, that we obtain a reasonable correspondence between measured (solid lines) and calculated (dashed lines) Lissajous plots, even though our theory underestimates the strain amplitude at high stresses (244 and 342Pa).

The non-linearity of the viscoelastic response can be better quantified by the amplitude of the higher harmonics of the strain signal. We have applied Fourier transform to both theoretical and measured $\gamma(t)$ -signal following the Eq. (10) and reported the amplitude of each harmonic normalized by the first harmonic amplitude in Fig.6 (bottom row of figures). The normalized amplitudes of the higher harmonics were calculated using the following formula: $A_n = [(J_n')^2 + (J_n'')^2]^{1/2} / [(J_1')^2 + (J_1'')^2]^{1/2}$. First, we see that the even harmonics are generally much less important than the odd harmonics and they are attributed to a noise in the processed signals. The smallness of even harmonics supports the fact that the viscoelastic response of the suspension must be symmetric with respect to shear strain and shear rate directions [48]. This can also suggest the absence of the wall slip in the system, which confirms the assumption #5 of the Section 3. Second, the relative amplitude of the harmonics is generally a decreasing function of the harmonic number such that the 9th and higher harmonics become indiscernible from noise.

A more detailed analysis of the viscoelastic non-linearity can be obtained by plotting the stress-dependence of amplitudes of the second and the third harmonics of the output strain (Fig.7). We plotted this graph for the stress amplitudes $\sigma_0 > 50$ Pa, at which the ratio of the 3rd harmonic amplitude to noise amplitude is higher than 10. For the given stress range, the experimental amplitude A_3 of the 3rd harmonic increases monotonically with the stress. This suggests an increase of the viscoelastic non-linearity with the growth in the excitation amplitude. In theory, the relative amplitude of the 3rd harmonic is non-monotonic function of the stress amplitude. However, within each aggregation regime, the theoretical value of A_3 remains a growing function of the applied stress but the transition to a next aggregation regime is accompanied with a jumped decrease in A_3 . Note that both theoretical and experimental values of the relative amplitude of the 3rd harmonic does not exceed 12%, so the eventual jumps in A_3 do not lead to visible jumps of the stress-strain dependence (Fig. 5). The theoretical results on A_3 agree with experimental ones only for the aggregation regimes of free non-ruptured and free ruptured chains ($\sigma > 230$ Pa). At lower stresses the theory fails to reproduce correctly the values of A_3 . Such discrepancy at low to moderate stress does not contradict to a good agreement between theoretical and experimental waveforms. The later agreement comes from the fact that the theory predicts the fundamental harmonic reasonably well. So, the discrepancy in higher harmonics (which are less important) does not influence a lot a good correspondence between the output waveforms. Finally, we see in Fig. 7 that the

relative amplitude of the experimental 2nd harmonic A_2 does not exceed the noise level in the whole range of the stresses, which is in agreement with our theory.

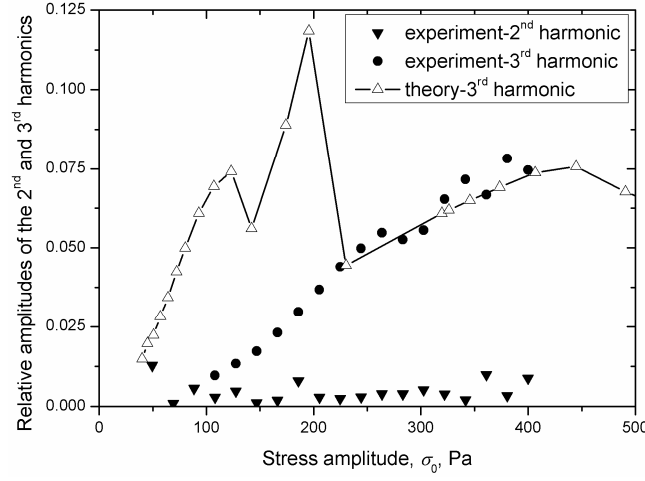


Fig.7. Stress-dependence of the relative amplitudes of the 2nd and the 3rd harmonics of the output strain signal

4.3. Discussion in view of existing models

As already mentioned, our theory bears some features of McLeish's string model of ER fluids [33]. Recall that in their model, the coexistence of percolated single chains with non-percolated flexible chains has been supposed. First, the percolating chains were deformed affinely and extended by the shear along their axis, such that the particles lost mechanical contacts between them and the spacing between particles increased with increasing strain. We consider this assumption to be unrealistic because, once stacked together, the particles will not separate until the chain is broken by an external (hydrodynamic) force. It is more likely that the particles form column structures that can be easily extended without loss of interparticle contacts. Second, in McLeish's model, pivoting chains were supposed to be flexible and develop an infinite series of bending modes, each associated with appropriate relaxation time. In fiber suspension, the fibers composing the pivoting and free chains are likely stacked together by their lateral surfaces. So, these chains are supposed to be stiffer and less compliant to the bending compared to single chains of spherical particles. Therefore, we assumed our aggregates to be rigid, such that the suspension response was described by a single relaxation time. Surprisingly, at large amplitudes, our simple model gave a reasonable correspondence with experiments. At last, McLeish *et al.* [33] supposed a minor fraction, ϕ , of the pivoting chains, of the order of a few percent relative to the total quantity of the solid phase. In our case of the magnetic fiber suspension, this fraction was adjusted to a much higher value, $\phi=70\%$, which allowed us to explain a high loss modulus observed in experiments. Such big quantity of pivoting chains seems to be too important. However, apart from these chains, bridging structures cross-linking two percolating aggregates can exist and contribute to the viscous response of the suspension. So, the factor ϕ would rather stand for the relative quantity of the aggregates admitting non-affine motion, including pivoting, free and bridging

aggregates. Optical microscopy observations [Fig. 1b] revealed a relatively large quantity of these structures in fiber suspensions, compared to suspensions of spherical particles. This could explain an enhanced viscous response of the fiber suspensions. Of course, the variety of the intricate structures observed in fiber suspensions could generate a large spectrum of relaxation times, not accounted in our theory. However, our single-relaxation time model is the first necessary step to the understanding of the nonlinear viscoelastic response of magnetic fiber suspensions. Note that at large oscillation amplitudes, the motion of pivoting and bridging aggregates can be restricted by the neighboring aggregates, so that they could progressively stick to each other and form thick clusters with a reduced mobility. This could cause irreversible changes of the suspension structure provided that the Brownian motion is absent. Nevertheless, our experiments with increasing and decreasing stress ramps did not reveal a significant hysteresis of the shear moduli. This indicates that the structure can be efficiently reformed by the shear flow, at least in the short time scale, or irreversible transformations might have occurred at longer times. Note finally that the chains of different length are expected to oscillate out-of-phase relative to each other. So, the hydrodynamic screening effects, not accounted in our theory, should be more significant than in the case of a steady shear flow, for which the chains are considered to be more or less parallel to each other [12]. A detailed investigation into these points will be conducted in future.

Klingenberg and coworkers have published several papers on particle-level simulations of oscillatory shear flow of ER fluids [26, 27, 34]. Sim *et al.* [49] have extended these simulations to the 3D-case. The particle-particle and particle-wall hydrodynamic interactions were rigorously modeled, the electrostatic interactions were considered in the point-dipole limit and the hard-sphere repulsion was introduced to prevent particle overlap. At such conditions, both percolating and pivoting aggregates were observed. Therefore, the rheological behaviors obtained by simulations were essentially similar to the ones predicted by our theory. The exactness brought by particle-level simulation is its unconditional advantage over any semi-rigorous theory. However, both hard sphere repulsion hypothesis and point-dipole approximation could significantly affect the final results. First, the particles in aggregates are always in closed mechanical contact, such that attractive magnetic and repulsive contact forces between them can balance each other. From this point of view, it seems reasonable to consider the aggregates as a continuum (as supposed in our theory) rather than as an ensemble of separated particles, at least at large oscillation amplitudes when the microscopic rearrangements inside aggregates play a minor role. Second, the dipole approximation can underestimate the cohesive strength of aggregates and the critical stress corresponding to their rupture. In our work, we use the Ginder's approach, which accounts more rigorously for magnetic interactions. Finally, it seems to be rather difficult to adapt the particle-level simulations to the elongated particle shape [19], and may be these simulations are not worth the effort, providing that the simple model gives satisfactory predictions of the suspension behavior.

Another interesting approach explaining a high viscous response of ER fluids has been proposed by Martin and co-workers. First, they applied the droplet model to oscillatory shear

and predicted a $\omega^{1/3}$ -dependence of the loss modulus, consistent with their experiments [50]. However, the loss modulus was predicted to be much larger than the storage modulus, even at high electric fields, which contradicted to experiments. Furthermore, the energy minimum principle employed in this model may only be applied for low shear states. To overcome this obstacle, Martin and Anderson [51], Martin and Odinek [25], Martin *et al.* [28] have developed a chain model of ER fluids. They did not suggest gap-spanning structures but rather single straight chains, which length was governed by the balance between magnetic and hydrodynamic forces. They also introduced a phenomenological equation describing a periodic process of chain aggregation and fragmentation. The authors focused on chain dynamics but did not explicitly present any rheological data. De Vicente *et al.* [32] have applied this model to suspensions of spherical magnetic particles and found the values of the loss modulus to be one order of magnitude lower than those of the storage modulus. We decided to adapt the Martin's model to our case of the magnetic fiber suspension and compare it with our model. We consider free single chains of fibers and use a point-dipole approximation for the magnetic forces acting between fibers. We apply the same Eqs. (3), (9) for the motion of chains and for the stress, with $\phi=1$ and $\Phi_a=1$. The main difference between our model and Martin's model is that, in the latter, the aggregates are not gap-spanning even at low shear states and, instead of being of fixed length during an oscillating cycle as in our model, their aspect ratio varies during the oscillation cycle according to the aggregation-fragmentation equation, as follows:

$$\dot{p} = \frac{k}{p} \left[1 - \frac{p^2}{p_{\max}^2} \right] \quad (15)$$

where p_{\max} is the maximum aspect ratio defined by the balance of magnetic and hydrodynamic forces and $k \propto \mu_0 H^2 / \eta_0$ is the aggregation rate constant determined to a multiplier k_0 : $k = k_0 \mu_0 H^2 / \eta_0$. Since in all above equations, the aspect ratio is associated to the factor $\Omega \equiv p^2 / \ln(2p)$, it is more convenient to write the last equation in terms of this factor. Neglecting the variation of the logarithmic term, the Eq. (15) reads:

$$\dot{\Omega} = 2k \left[1 - \frac{\Omega}{\Omega_{\max}} \right], \quad (16)$$

$$\Omega_{\max} = \begin{cases} \frac{3\chi_f^2 \mu_0 H^2}{8(l/a)^2 \eta_0 \dot{\gamma}} \left(\frac{1}{\tan \theta} - \frac{2 \tan \theta}{[2 + \chi_f(1 - \Phi)]^2} \right), & \theta \dot{\gamma} \geq 0 \text{ and } \Omega \leq \left(\frac{b}{2a \cos \theta} \right)^2 \\ \left(\frac{b}{2a \cos \theta} \right)^2, & \text{otherwise} \end{cases} \quad (17)$$

where l and a are the fiber semi-length and radius, respectively, b is the width of the rheometer gap. The maximum chain aspect ratio (or factor Ω) is given by the Eq. (17), which postulates that the chain length is either bounded by the equilibrium length corresponding to

the equality of the hydrodynamic and magnetic forces (upper expression) or by the width of the rheometer gap, b (lower expression). Note that in their model, Martin and Odinek [25] did not take into account that the chain length may overcome the rheometer gap. So, at $\theta\dot{\gamma} < 0$, the longitudinal hydrodynamic force is no more tensile but compressive, and the authors considered the maximum chain length to be infinite at $\theta\dot{\gamma} < 0$. We think that such approximation could seriously overestimate the chain length, especially at low frequencies and strains, therefore, we include the limitation of the chain length by the rheometer gap.

The Eqs. (3)-(5), (9), (16), (17) (Eq. (16) replaces Eq. (8)) form a closed system of equations for the modified Martin's model and are solved for the sinusoidal stress input, $\sigma(t) = \sigma_0 \cos(\omega t)$ and under initial conditions: $\theta(0)=0$, $\Omega(0)=500$. The free parameter k_0 is varied in the range of $10^{-3} < k_0 < 10^3$. Using this aggregation/fragmentation model, we have calculated the frequency dependence of the fundamental shear moduli at $\sigma_0=244$ Pa and found the best fit to the experimental results at $k_0=0.02$. In Fig. 4b, we compare the results of the modified Martin's model (curves denoted by "b") with the results of our model (curves denoted by "a"). We observe that, in the frequency range, $f < 1$ Hz, the aggregation/fragmentation model fits better the experimental results than our model. In fact, this model allows existence of particle chains with the length higher than the one defined by the equilibrium of hydrodynamic and magnetic forces. Even though these chains have a short lifetime compared to the oscillation period, they contribute significantly to both storage and loss moduli. Furthermore, the suspension viscoelastic response is described by, at least, two time scales: (i) the above considered hydrodynamic relaxation time τ and (ii) the characteristic time of aggregation/fragmentation, $\tau_a=1/k$. Such two relaxation time model gives a power-law frequency response of the shear moduli at low frequencies: $G_1' \propto \omega^{2.8}$ and $G_1'' \propto \omega^{0.69}$.

The difference in viscoelastic response obtained by both models [Fig. 4b] arises likely due to different microstructures supposed by these models. In the Martin's model only free particle chains, that may break and grow periodically, are considered, while our model imposes pivoting chains of a fixed length attached by one of its ends to a rheometer wall. In reality, the suspension microstructure is more complex [Fig. 1b] and combines the features of both model structures. In a real cross-linked network, some free branches simulated by our model could exist. On the other hand, under oscillatory shear, different branches of the network may overlap each other and may periodically break and reform. The kinetics of such process could be somewhat similar to the aggregation / fragmentation kinetics described by Martin's model. In perspective, we are planning to develop a network model of the suspension microstructure and introduce an aggregation-fragmentation mechanism taking into account eventual collisions and overlapping of the neighboring branches. Anyway, the results of the present work will be helpful for this future investigation.

5. Concluding remarks

In this work, we have studied a LAOS response of a magnetic fiber suspension in the presence of a uniform magnetic field applied perpendicularly to the direction of shear. The experiments

and simulations were carried out in a controlled stress mode. The main results of this study can be summarized as follows:

1. In experiments, the fundamental shear moduli developed a staircase-like stress dependence with, at least, two viscoelastic quasi-plateaus followed by a gradual decrease with the stress. The first plateau was observed at very small deformations, $10^{-4} < \gamma_0 < 10^{-3}$ and attributed to the linear viscoelastic regime corresponding to short-scale rearrangement of particles inside the aggregates. The second quasi-plateau occurred at larger deformations, $0.1 < \gamma_0 < 1$, and was associated with the onset of purely macroscopic deformation of aggregates. An abrupt decrease of the moduli after the second quasi-plateau was explained by a significant increase in amplitudes of oscillations of aggregates as well as by their rupture by the hydrodynamic tensile force exerted by the solvent. Both moduli were of the same order of magnitude at the level of the second viscoelastic plateau, while the storage modulus became much lower than the loss modulus at high oscillation amplitudes. Lastly, a local minimum was observed in the stress dependence of the storage modulus at high stresses, which seems to be reproducible and unexpected behavior.

2. For high enough stress, the experimental frequency dependence of the shear moduli followed power-law behavior at low frequency limit ($G_1' \propto \omega^{1.34}$, $G_1'' \propto \omega^{0.73}$), while at high frequencies, the storage modulus developed a plateau. The power-law exponents were lower than those typical for a single relaxation time Maxwell fluid ($G_1' \propto \omega^2$, $G_1'' \propto \omega^1$), suggesting existence of a relaxation time spectrum. This spectrum could be caused by a polydispersity of the aggregates or by complex cross-linking structure of the fiber suspension.

3. The observed rheological behaviors are tightly bound to the suspension microstructure, which evolves with the growing oscillation amplitude. We suggested five simple microstructures replacing each other with the growing stress. A coexistence of percolating and pivoting aggregates at low stresses allowed us to explain a relatively high viscous response of the suspension. To describe the experimental results, we constructed a theoretical model allowing calculations of macroscopic rheological properties from the behavior of the proposed microstructures. The model contains a single free parameter - the fraction ϕ of pivoting chains in the suspension. Involving a single time hydrodynamic relaxation, this model fits the experimental stress dependence of the shear moduli reasonably well and reproduces the shape of the measured strain waveforms and of the stress-strain loops (Lissajous plots). The proposed model also gives a qualitative correspondence for the frequency dependence of the shear moduli, however, the quantitative comparison between theory and experiments is less obvious.

4. The frequency behavior can be better reproduced by a modified Martin's model, in which only free non-interacting particle chains are considered and their periodic aggregation and fragmentation is taken into account. However, in the present form, this model neglects important behaviors of the suspension structure and may be applied safely only for very diluted suspensions. The real structure of the fiber suspension should combine the features

described by both models – existence of percolating network with free branches from the one hand (our model) and aggregation/fragmentation of structure elements from the other hand (Martin's model). Therefore, a synthesis of both models, together with the consideration of a complex cross-linked network, would significantly improve the theoretical description of the viscoelastic response of magnetic suspensions. Here, the polymer dynamics theories [52] could serve as a solid base.

In our study, we did not account for solid friction between fibers in aggregates. Friction between fibers could play an important role in their microscopic rearrangement at small amplitude oscillatory shear and could significantly enhance the suspension shear moduli at the first viscoelastic plateau. In particular, Lopez-Lopez *et al.* [53] have recently explained high values of MR fluid loss modulus by a solid friction between particles at their microscopic displacements relative to each other. However, at large amplitudes, microscopic motions of particles and, consequently, interparticle friction are expected to play a non-negligible role but hydrodynamic and magnetic interactions are expected to be predominant. In order to estimate correctly the contribution of friction into the shear moduli, we must be able to determine the friction coefficient. So, the measurements of this quantity are required for the future progress in this direction.

Acknowledgements

Biomag (PACA), Eureka E! 3733 Hydrosmart project, Dynxperts project (ref. FP7-2010-NMP-ICT-FoF-260073), FIS2009-07321 (MICINN, Spain), P08-FQM-3993, P09-FQM-4787 (Junta de Andalucía, Spain) and Cooperation Program between CNRS and BRFFR (N° 23178, France-Belarus) are acknowledged for the financial support. One of the authors (M.T.L.-L.) also acknowledges financial support by the University of Granada (Spain).

Appendix. Hydrodynamic torque acting on pivoting chains

Consider a long chain attached by its lower end to the wall and having a free upper end, as depicted in Fig. 1h. This chain is subject to a simple shear flow, such that the velocity profile of the suspending fluid can be presented as the sum of a constant velocity v_c in the chain center of mass C and a linear velocity profile:

$$v = v_c + \dot{\gamma}z \cos \theta = \dot{\gamma}L \cos \theta + \dot{\gamma}z \cos \theta, \quad (\text{A.1})$$

with z – longitudinal coordinate along the chain major axis (the origin is placed into the center of mass C of the chain). The constant velocity v_c creates, *inter alia*, a hydrodynamic drag force F_{\perp} perpendicular to the aggregate major axis. This force creates, in its term, a torque $F_{\perp}L$, which tends to tilt the aggregate in the direction of shear. From the other hand, the linear velocity profile also exert a torque on the chain, T_{hc} . So, the resultant torque is

$$T_h = F_{\perp}L + T_{hc} \quad (\text{A.2})$$

The expressions for the drag force F_{\perp} and the torque T_{hc} are given by the slender body theory [37]:

$$F_{\perp} = 8\pi\eta_0 UL\varepsilon \frac{1+0.307\varepsilon}{1+0.5\varepsilon}, \quad (\text{A.3})$$

$$T_{hc} = \frac{8}{3}\pi\eta_0 \Omega L^3 \varepsilon \frac{1+0.64\varepsilon}{1-0.5\varepsilon}, \quad (\text{A.4})$$

where $U = (\dot{\gamma} \cos^2 \theta - \dot{\theta})L$ is the normal to the chain component of the solvent velocity in the coordinate frame of the chain; $\Omega = \dot{\gamma} \cos^2 \theta - \dot{\theta}$ is the solvent angular velocity in the coordinate frame of the chain, $\varepsilon = 1/\ln(2p)$. Substituting the Eqs. (A.3) and (A.4) into Eq.(A.2), we obtain the final expression for the hydrodynamic torque acting on pivoting chains (left-hand side of the Eq. (1)) with a numerical factor $f^{\perp} = (1+0.64\varepsilon)/(1-0.5\varepsilon) + 3 \cdot (1+0.307\varepsilon)/(1+0.5\varepsilon)$.

In contrast to pivoting chains, totally free chains [Fig. 1e,f] experience a zero hydrodynamic drag force F_{\perp} and are subjected only to the torque T_{hc} . So, the hydrodynamic torque acting on free chains is defined by the same expression (left-hand side of the Eq. (1)), in which the numerical factor f^{\perp} is equal to $f^{\perp} = (1+0.64\varepsilon)/(1-0.5\varepsilon)$.

References

- [1] Z. P. Shulman, W. I. Kordonsky, Magnetorheological effect, Nauka i Tehnika, Minsk, 1982 (in Russian)
- [2] J. M. Ginder, Behavior of magnetorheological fluids, MRS Bull., 23 (1998) 26–29.
- [3] H. Urreta, Z. Leicht, A. Sanchez, A. Agirre, P. Kuzhir, G. Magnac, Hydrodynamic Bearing Lubricated With Magnetic Fluids, J. Intel. Mater. Syst. and Struct. DOI: 10.1177/1045389X09356007
- [4] G. Ngatu, N.M. Wereley, J. Karli, R.C. Bell, Dimorphic Magnetorheological Fluids: Exploiting Partial Substitution of Microspheres by Nanowires, Smart Materials and Structures. 17 (2008) 045022.
- [5] R.C. Bell, E.D. Miller, J.O. Karli, A.N. Vavreck, D.T. Zimmerman, Influence of particle shape on the properties of magnetorheological fluids, Int. J. Mod. Phys. B, 21 (2007) 5018–5025.
- [6] R.C. Bell, J.O. Karli, A.N. Vavreck, D.T. Zimmerman, G.T. Ngatu, N.M. Wereley, Magnetorheology of submicron diameter iron microwires dispersed in silicon oil, Smart Mater. Struct., 17 (2008) 015028.
- [7] M. T. López-López, G. Vertelov, P. Kuzhir, G. Bossis, J.D.G. Durán, New magnetorheological fluids based on magnetic fibers, J. Mater. Chem., 17 (2007) 3839–3844.

- [8] M. T. López-López, P. Kuzhir, G. Bossis, Magnetorheology of fiber suspensions. I. Experimental, *J. Rheol.*, 53 (2009) 115-126.
- [9] J. de Vicente, J.P. Segovia-Guitérrez, E. Anablo-Reyes, F. Vereda, R. Hidalgo-Alvarez, Dynamic rheology of sphere- an rod-based magnetorheological fluids, *J.Chem. Phys.* 131 (2009) 194902.
- [10] A. Gómez-Ramírez, M.T. López-López, J.D.G. Durán, F. González-Caballero, Influence of particle shape on the magnetic and magnetorheological properties of nanoparticle suspensions, *Soft Matter*, 5 (2009) 3888–3895.
- [11] P. Kuzhir, M. T. López-López, G. Bossis, Magnetorheology of fiber suspensions. II. Theory, *J. Rheol.*, 53 (2009) 127-151.
- [12] A. Gómez-Ramírez, P. Kuzhir, M.T. López-López, G. Bossis, A. Meunier, J.D.G. Durán, Steady shear flow of magnetic fiber suspensions: theory and comparison with experiments, *J.Rheol.*, 55 (2011) 43-67.
- [13] K. Asano, H. Suto, K. Yatsuzuka, Influence of the particle configuration on electrorheological effect, *J. Electrostat.* 40-41 (1997) 573-578.
- [14] Y.Otsubo, Electrorheology of whiskers suspensions, *Colloids and surfaces A* 153 (1999) 459-466.
- [15] K. Tsuda, Ya. Takeda, H. Ogura, Ya. Otsubo, Electrorheological behavior of whisker suspensions under oscillatory shear, *Colloids and Surfaces A* 299 (2007) 262-267.
- [16] M.M. Ramos-Tejada, M.J. Espin, R. Perea, A.V. Delgado, Electrorheology of suspensions of elongated goethite particles, *J. NonNewt. Fluid Mech.* 159 (2009) 34-40.
- [17] R.C. Kanu, M.T. Shaw, Enhanced electrorheological fluids using anisotropic particles, *J. Rheol.* 42 (1998) 657-660,.
- [18] A. Kawai, U. Kunio, I. Fumikazu, Effects of Shape and Size of Dispersoid on Electrorheology, *Int. J. Mod. Phys. B* 16, (2002) 2548-2554.
- [19] Ya. K. Kor, H. See, The electrorheological response of elongated particles, *Rheol. Acta* 49 (2010) 741-756.
- [20] A.J. Giacomin, J.M. Dealy, in: “Techniques in Rheological Measurements”, Vol.4, A.A. Collyer, Ed., Chapman and Hall, London 1993, chapter 9.
- [21] K. Hyun, J. G. Nam, M. Wilhelm, K. H. Ahn, S. J. Lee, Nonlinear response of complex fluids under LAOS (large amplitude oscillatory shear) flow, *Korea-Australia Rheology Journal* 15 (2003) 97-105.
- [22] M. Wilhelm, Fourier-Transform Rheology, *Macromol. Mater.Eng.* 287 (2002) 83-105.

- [23] R. H. Ewoldt, A. E. Hosoi, G. H. McKinley, New measures for characterizing nonlinear viscoelasticity in large amplitude oscillatory shear, *J. Rheol.* 52 (2008) 1427-1458.
- [24] D.R. Gamota, A.S. Wineman, F.E. Filisko, Fourier transform analysis: nonlinear dynamic response of an electrorheological material, *J. Rheol.* 37 (1993) 919-933.
- [25] J.E. Martin, J. Odinek, Aggregation, Fragmentation, and the Nonlinear Dynamics of Electrorheological Fluids in Oscillatory Shear, *Phys. Rev. Lett.* 75 (1995) 2827-2830.
- [26] M. Parthasarathy, D.J. Klingenberg, A microstructural investigation of the nonlinear response of electrorheological suspensions, *Rheol. Acta* 34 (1995) 417-429.
- [27] M. Parthasarathy, D.J. Klingenberg, Large amplitude oscillatory shear of ER suspensions, *J. NonNewt. Fluid Mech.* 81 (1999) 83-104.
- [28] J.E. Martin, J. Odinek, Th.C. Halsey, R. Kamien, Structure and dynamics of electrorheological fluids, *Phys. Rev. E*, 57 (1998) 756-775.
- [29] W.H. Li, H. Du, G. Chen, S.H. Yeo, N. Guo, Nonlinear viscoelastic properties of MR fluids under large-amplitude-oscillatory-shear, *Rheol. Acta* 42 (2003) 280-286.
- [30] W.H. Li, H. Du, N. Guo, Dynamic behavior of MR suspensions at moderate flux densities, *Mater. Sci. Eng. A* 371 (2004) 9-15.
- [31] J. Claracq, J. Sarrazin, J.-P. Montfort, Viscoelastic properties of magnetorheological fluids, *Rheol. Acta* 43 (2004) 38-49.
- [32] J. de Vicente, M.T. López-López, J.D.G. Durán, G. Bossis, A slender-body micromechanical model for viscoelasticity of magnetic colloids: Comparison with preliminary experimental data, *J. Coll. Int. Sci.* 282 (2005) 193-201.
- [33] T.C.B. McLeish, T. Jordan, M.T. Shaw, Viscoelastic response of electrorheological fluids. I. Frequency dependence, *J. Rheol.* 35 (1991) 427-448.
- [34] D.J. Klingenberg, Simulation of the dynamic oscillatory response of electrorheological suspensions: Demonstration of a relaxation mechanism, *J. Rheol.* 37 (1993) 199-214.
- [35] T. Jordan, M.T. Shaw, T.C.B. McLeish, Viscoelastic response of electrorheological fluids. II. Field strength and strain dependence, *J. Rheol.*, **36** (1992) 441-463.
- [36] D. Jiles, *Introduction to Magnetism and Magnetic Materials*, Chapman & Hill, London, 1991.
- [37] G.K. Batchelor, Slender-body theory for particles of arbitrary cross-section in Stokes flow, *J. Fluid. Mech.* 44 (1970) 419-440.
- [38] G.K. Batchelor, The stress generated in a non-dilute suspension of elongated particles by pure straining motion, *J. Fluid. Mech.* 46 (1971) 813-829.

- [39] H.M. Laun, C. Gabriel, C. Kieburg, Effect of wall materials and roughness on transmittable shear stress of magnetorheological fluids, submitted (2010)
- [40] M.T. López-López, P. Kuzhir, J.D.G. Durán, G. Bossis, Normal stresses in a shear flow of magnetorheological suspensions: Viscoelastic versus Maxwell stresses, *J.Rheol.* 54 (2010) 1119-1136.
- [41] Berthier, S., "Optique des milieux composites", Polytechnica, Paris (1993).
- [42] J. M. Ginder, L. C. Davis, L. D. Elie, Rheology of magnetorheological fluids: Models and measurements, *Int. J. Mod. Phys. B* 10 (1996) 3293-3303.
- [43] J. Läger, H. Stettin, Differences between stress and strain control in the non-linear behavior of complex fluids, *Rheol. Acta* 49 (2010) 909-930.
- [44] Ch.W. Macosco, *Rheology. Principles, Measurements, and Applications*, Wiley-VCH, Inc., New York, 1994, pp. 217-222.
- [45] G. Bossis, E. Lemaire, O. Volkova, H. Clercx, Yield stress in magnetorheological and electrorheological fluids: A comparison between microscopic and macroscopic structural models, *J. Rheol.* 41 (1997) 687-704.
- [46] H. Brenner, Rheology of a dilute suspension of axisymmetric Brownian particles, *Int. J. Multiphase Flow* 1 (1974) 195-341.
- [47] V.N. Pokrovskiy, *Statistical mechanics of diluted suspensions*, Nauka, Moscow, 1978 (in Russian).
- [48] R.B. Bird, R.C. Armstrong, O. Hassager, *Dynamics of Polymeric Liquids: Volume I. Fluid Mechanics*, Wiley, New York, 1987.
- [49] H. G. Sim, K.H. Ahn, S.J. Lee, Three-dimensional dynamics simulation of electrorheological fluids under large amplitude oscillatory shear flow, *J. Rheol.* 47 (2003) 879-895.
- [50] J. E. Martin, D. Adolf, Th. C. Halsey, Electrorheology of a Model Colloidal Fluid, *J.Coll. Int. Sci.*, 167 (1994) 437-452.
- [51] J.E. Martin, R.A. Anderson, Chain model of electrorheology, *J.Chem.Phys* 104 (1996) 4814-4827.
- [52] R.B. Bird, O. Hassager, R.C. Armstrong, Ch. F. Curtiss, *Dynamics of Polymeric Liquids Volume II. Kinetic Theory*, Wiley Interscience, New York, 1987.
- [53] M.T. Lopez-Lopez, L. Rodriguez-Arco, A. Zubarev, L. Iskakova, J.D.G. Duran, Effect of gap thickness on the viscoelasticity of magnetorheological fluids, *J.Appl.Phys.*, 108 (2010) doi:10.1063/1.3498804

ANNEXE B: Article “Instabilities of a pressure-driven flow of magnetorheological fluids”

par L. Rodriguez-Arco, P. Kuzhir, M.T. Lopez-Lopez, G. Bossis, and J.D.G. Durán,
publié dans J. Rheol. **57**, 1121-1146 (2013).

Instabilities of a pressure-driven flow of magnetorheological fluids

L. Rodríguez-Arco¹, P. Kuzhir², M.T. López-López¹, G. Bossis², J.D.G. Durán¹

¹ *Departamento de Física Aplicada, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada, Campus de Fuentenueva, 18071 Granada, Spain*

² *Université de Nice Sophia Antipolis, Laboratoire de Physique de la Matière Condensée, CNRS UMR 7336, Parc Valrose, 06108 Nice cedex 2, France*

Synopsis

In this work, we studied a pressure-driven flow of a magnetorheological suspension through a cylindrical tube in the presence of a non-uniform magnetic field perpendicular to the tube and varying along its axis. The flow was realized with the help of a commercial capillary rheometer in a controlled-velocity mode. Experimental pressure-flow rate curves exhibited a local minimum, and flow instabilities were observed in the range of flow rates corresponding to the decreasing branch of these curves. The non-monotonic behavior of the flow curves is attributed to the interplay between the hydrodynamic dissipation and the interaction between particle aggregates and walls. Our theoretical model, based on the particle flux conservation, correctly predicts the shape of the pressure-flow rate curves and indicates the speed range within which flow instabilities are expected. These instabilities are manifested by somewhat regular oscillations of the pressure difference and of the outlet flow rate at a constant imposed piston speed. Visualization of particle structures in a transparent tube revealed that the flow oscillations were governed by both the suspension compressibility and the stick-slip of the aggregates on the tube walls. This study is motivated by the problem of particle clogging in magnetorheological smart devices employing non-uniform magnetic fields.

Introduction

Many complex fluids exhibit flow instabilities when they are pushed through rectilinear channels. In polymer melts and solutions, these instabilities are manifested through pressure oscillations and extrudate irregularities observed at the channel outlet. Such a behavior has been attributed to a combination of the fluid compressibility and a decreasing pressure dependency of the wall slip velocity [Vinogradov and Malkin (1966), Kalika and Denn (1987), Hatzikiriakos and Dealy (1992), Georgiou and Crochet (1994), Denn (2001), Georgiou (2003), Tang and Kaylon (2008)]. In concentrated non Brownian suspensions, granular pastes and colloidal systems (gels, emulsions, micellar solutions, foams) the flow instabilities are manifested through fluctuations of the local velocity of the fluid and can be accompanied by shear banding/shear localization across the channel. Such instability is believed to occur due to a mutual coupling between local flow and fluid microstructure; the latter is governed by an interplay between hydrodynamic, dispersion and, eventually, friction forces between structural units of these fluids [Britton *et al.* (1999), Coussot *et al.* (2002), Isa *et al.* (2007), Ovarlez *et al.* (2009), Schall and van Hecke (2010)]. Evidently, microscopic mechanisms of instabilities strongly depend on interparticle interactions and are different for

various systems. However, the macroscopic origin of the flow instabilities is essentially similar for most of the fluids. Pressure-driven flows become unstable in the range of the flow rates corresponding to a decreasing branch of the pressure-flow rate curve [Quemada (1982)], while simple shear flows exhibit instabilities at shear rates belonging to the decreasing branch of the stress versus shear rate curve (flow curve) [Yerushalmi *et al.* (1970)]. In both situations, we deal with a negative differential viscosity of the fluid, which induces momentum transfer from the slower fluid layers to the faster ones. This decelerates the former and accelerates the latter, and therefore breaks the stability of the steady-state velocity profiles resulting in their temporal and spatial fluctuations, which leads to intermittent oscillations of the macroscopic shear stress or pressure difference [Wunenburger *et al.* (2001), Bandyopadhyay and Sood (2001), Picard *et al.* (2002), Goddard (2003), Bashkirtseva *et al.* (2010)].

Flow instabilities have also been observed in shear flows of electrorheological (ER) and magnetorheological (MR) fluids, although they have been studied only poorly. The first experimental evidence of the stick-slip instability in ER fluids was reported by Woestman (1993). This author measured the strain response of an ER fluid using a concentric cylinder cell. The resulting stress versus strain curves showed quite regular oscillations with a sharp increase of the stress followed by a smooth decrease. Such a behavior was attributed to a periodic structuring/fragmentation of the particle structures under an applied electric field. This mechanism was later confirmed by particle level simulations of Klingenberg *et al.* (1991) and Bonnecaze and Brady (1992). More recently, López-López *et al.* (2013) have observed regular saw-tooth-like stress oscillations of a concentrated MR fluid sheared at a low constant shear rate and subjected to an external magnetic field perpendicular to the rheometer plates. These oscillations were accompanied by shear localization in the middle plane of the rheometer gap and occurred at low shear rates belonging to a decreasing part of the steady-state flow curve. To explain the microscopic origin of the instability, the authors retained the scenario of periodic failure and healing of the field-induced particle structures. Finally, temporal fluctuations of the shear stress in response to a constant imposed shear rate have recently been reported by Jiang *et al.* (2012) for a shear thickening MR fluid. The authors attributed these oscillations to a periodic change in micro-gaps between magnetic particles, resulting in a periodic transition between boundary lubrication and hydrodynamic lubrication regimes handled by interparticle magnetic interactions. It is worth mentioning that the flow curves of shear thickening ER and MR fluids may show hysteresis typical of unstable flows [Tian *et al.* (2010, 2011)].

In what concerns pressure-driven flows of ER or MR fluids, to the best of our knowledge, flow instabilities have never been reported for such systems. Most of the existing works [see, for instance, Shulman and Kordonsky (1982), Gavin (2001), Kuzhir *et al.* (2003), Pappas and Klingenberg (2006)] dealt with flows subjected to external uniform (or weakly non-uniform) fields and wall shear rates well above the upper limit, $\dot{\gamma} \sim 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, of the stick-slip instability encountered in simple shear. Such low shear rates are often beyond the instrumental limits of conventional capillary rheometers and seem to be practically irrelevant.

We expect however that the MR fluid flow may become unstable at much larger shear rates if we apply a magnetic field gradient varying along the flow channel. This field could induce heterogeneous particle structures and result in their migration towards the regions of maximum field. If the structures are gap-spanning they can be blocked inside the channel if their wall interaction dominates over the hydrodynamic force exerted by the suspending liquid. This liquid will continue to filtrate through the immobilized structure and will tighten it in such a way that the structure hydraulic resistance and consequently the hydrodynamic force will increase. Once this force overcomes the wall interaction, the structure will be ruptured from the walls and brought away by the flow. In the presence of a magnetic field gradient, the strength of wall interactions should vary along the channel increasing with the magnetic field intensity. The flow will continuously bring the structures to the regions of high magnetic field where they could periodically stick to the walls and be ruptured from the walls. Such a sequence of blocking/rupture events may lead to an unsteady flow of the MR fluid.

Exploiting the above hypothesis, we performed a detailed study of an MR fluid flow through a cylindrical channel in the presence of a non-uniform magnetic field perpendicular to the channel axis and having a sharp maximum at the middle length of the channel. In the experiments, we found temporal oscillations of the pressure difference at a constant imposed flow rate and demonstrated that the pressure-flow rate curve possessed an initial decreasing branch corresponding to the unsteady flow. The pipe flow was realized using a commercial capillary rheometer, and the standard rheological measurements were completed by measurements of the flow rate at the channel outlet as well as by visualization of particle structures under the flow and the magnetic field. Furthermore, we developed a theoretical model treating a two-phase flow of the MR fluid and correctly predicting the shape of the steady-state pressure-flow rate curve with a local minimum. From the engineering point of view, this study is motivated by clogging problems of flow channels in smart MR devices by magnetic particles [Whiteley (2007)]. Such an undesirable phenomenon is governed by the competition between magnetic, hydrodynamic and, eventually, friction forces, and therefore its complete understanding is crucial for the proper design of MR devices employing non-uniform magnetic fields.

The present paper is organized as follows. In Section II we describe the experimental techniques and materials used in our study. In Section III we develop a theoretical model aiming to predict a steady-state pressure-flow rate curve with an unstable decreasing branch. Then, in Section IV we present experimental and theoretical results on the pressure-flow rate curves (Sec. IV A) as well as experimental results on pressure oscillations with a simultaneous visualization of MR structures (Sec. IV B). Finally, the conclusions are outlined and perspectives are discussed in Section V.

II. Experimental techniques

In the experiments, we used MR suspensions composed of spherical carbonyl iron particles (AnalaR Normapur; Prolabo®; VWR International) of mean diameter of $2a=3\text{ }\mu\text{m}$

and saturation magnetization $M_S=1360$ kA/m. These particles were dispersed in a silicon oil (Rhodorsil®; VWR International; dynamic viscosity at 25 °C is $\eta_0=0.485$ Pa·s) at volume fractions of 30% ($\Phi=0.3$) and 5% ($\Phi=0.05$). Both suspensions were stabilized against particle agglomeration by adding an appropriate amount of aluminum stearate (Sigma Aldrich) following the standard protocol [López-López *et al.* (2008)]. Concentrated suspensions ($\Phi=0.3$) showed a rather good sedimentation stability and it was possible to use them safely in long-lasting experiments on pressure-driven flows. More dilute suspensions ($\Phi=0.05$) settled after approximately one hour, and therefore they were employed only in qualitative visualization experiments where the use of the concentrated ones was impossible because of their opacity.

The capillary flow of the MR fluid was realized in a speed-control capillary rheometer Rosand RH7 (Malvern Instruments) at room temperature. The MR fluid contained in a cylindrical barrel of diameter 9.5 mm was pushed by a piston through a narrow aluminum tube attached co-axially to the barrel, as shown schematically in Fig. 1. The tube had an internal diameter, $2R=1.20\pm0.05$ mm, a length $L=138$ mm and the r.m.s roughness of its internal surface was estimated to be about 10 μm . A non-uniform magnetic field was generated by an electromagnet whose tapered pole pieces were placed at the middle length of the tube, and the tube passed in the middle between the opposite faces of the pole pieces [Fig. 1]. The magnetic field distribution was measured by a Hall gaussmeter (Caylar GM-H103) and checked by numerical simulations with the help of Finite Element Method Magnetics (FEMM) software. The field was found to be almost constant across the channel and its longitudinal variation, $H_0(z)$ (shown in Fig. 1), was fitted by the following formula:

$$H_0(z) = \frac{H_{\max}}{1 + \alpha(2|z|/L)^m} \quad (1)$$

where z is the distance from the centerline of the magnetic poles along the tube axis, H_0 is the magnetic field intensity at the distance z in the absence of MR fluid, H_{\max} is the maximum magnetic field at the poles' centerline (at $z=0$), $\alpha=25.4\pm0.5$ and $m=2.0\pm0.1$ are fitting parameters. By applying different electric currents to the electromagnet, we varied the magnetic field in the range $H_{\max} = 0 \div 190$ kA/m.

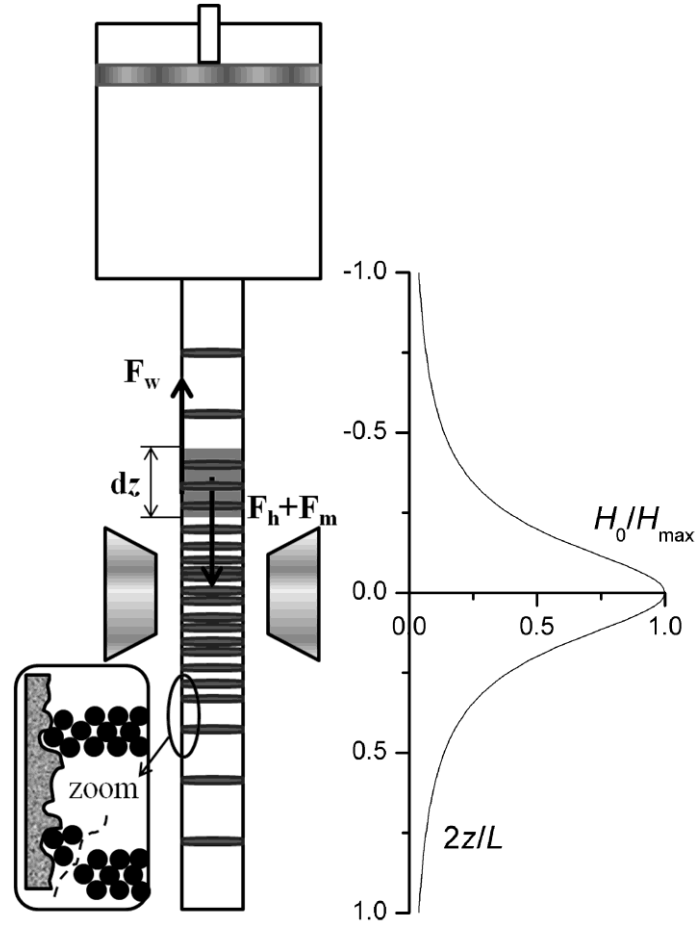


FIG. 1. Sketch of the experimental setup. An external magnetic field is generated between two tapered pole pieces of an electromagnet. A magnetic field distribution along the z -axis of the tube is shown on the right of the figure. According to observations [cf. Sec. IV B], the field creates particle aggregates spanning the tube diameter. A rupture of the aggregates from the rough wall is shown schematically on the left bottom part of the figure: the whole aggregate is ruptured from the particles entrapped into the wall rugosities; the force on the wall, F_w , is transmitted by the shearing force acting on the aggregates.

We used the following experimental protocol of the capillary rheometry. First, the concentrated MR fluid (particle volume fraction $\Phi=0.3$) was degasified during half an hour with the help of a vacuum pump Alcatel Annecy Ty 2002.I. Immediately after that, the MR fluid was filled into the rheometer barrel under vacuum (absolute pressure of about 10^{-3} mbar) created by the same vacuum pump. The filling procedure lasted several hours in order to avoid any air bubbles which could seriously affect the suspension compressibility and pressure oscillations. Once the filling was accomplished, the piston started to push the MR fluid out of the barrel through the tube at a given constant (within 0.2% instrumental error) speed corresponding to flow rates $Q_{\text{piston}} \approx 0.02 \div 20 \text{ mm}^3/\text{s}$ and wall shear rates in the tube $\dot{\gamma}_w \approx 0.1 \div 100 \text{ s}^{-1}$. A few minutes after that, when a steady flow was established, a magnetic field of a given intensity, H_{\max} , was applied by means of the electromagnet. The temporal evolution of the pressure difference, ΔP , along the tube was measured by a pressure transducer (Bohlin Instruments RH9-200-101S; 0-250 Psi range) nested into the barrel near the tube inlet. In the case when the pressure oscillations were detected, the measurements

were performed during a time long enough to cover at least 50 oscillations. In general, the duration of measurements varied from 20 min up to 1 hour. After this time, the piston was stopped, the magnetic field was switched off, the suspension was left at rest during 15 minutes and the measurements were repeated for other values of the piston speed and/or magnetic field following the same protocol. In order to check if the pressure oscillations were maintained for a longer period, a supplementary measurement was carried out for 5 hours for a single set of experimental parameters ($H_{\max}=52.5$ kA/m and $u_s=3.1\cdot 10^{-5}$ m/s).

After the measurements, each pressure versus time curve was treated numerically in order to extract the mean period and amplitude of pressure oscillations as well as the time average of the pressure difference, $\langle \Delta P \rangle = [1/(t_2 - t_1)] \int_{t_1}^{t_2} \Delta P dt$, all as functions of the imposed flow rate and the magnetic field. Experimental pressure-flow rate curves were constructed for different applied fields as dependencies of the average pressure difference $\langle \Delta P \rangle$ on the imposed speed defined as $u_s = Q_{\text{piston}} / (\pi R^2)$.

To check the compressibility of the flow, we performed, for certain experimental parameters, synchronized measurements of both the pressure difference and the MR fluid flow rate at the tube outlet, Q_{outlet} . For this purpose, we recorded MR fluid drops emerging from the tube using a CCD camera (C-Cam Technologies BCi4-U-M-20-LP) equipped with a photographic objective. The sequence of the obtained images was analyzed using ImageJ software and the temporal evolution of the drop volume $V_{\text{drop}}(t)$ was calculated along with the outlet flow rate $Q_{\text{outlet}} = dV_{\text{drop}} / dt$. Finally, in order to learn about the evolution of the MR suspension structure under pressure oscillations, we realized a flow of the dilute (particle volume fraction $\Phi=0.05$) MR suspension through a transparent polyvinyl tube of an internal diameter $2R=2$ mm. The pressure measurements were again synchronized with the recording of structures using the same camera.

III. Theory: steady-state flow

Let us consider an incompressible steady-state flow of an MR fluid through a tube at a constant flow rate in the presence of a magnetic field gradient transverse to the tube – a configuration similar to the one used in the experiments [Fig. 1]. The main goal of the present theory is a prediction of the pressure-flow rate curves having a decreasing branch reminiscent of the flow instability. Certainly, the flow becomes unsteady and, eventually, compressible at low flow rates decreasing with the pressure difference. Our model is unable to predict the time average of the pressure difference, $\langle \Delta P \rangle$, in the unsteady regime. However, it can indicate the range of the flow rates within which the flow instabilities are expected.

Since the particle structures are non axisymmetric and their strength varies along the tube, they will probably result in a three-dimensional two-phase flow of the MR fluid. The

treatment of such a complex flow requires essential numerical efforts even for a steady-state regime. In the present work, we aim to gain a physical insight into instability mechanisms providing semi-quantitative estimations. For this purpose, we reduce the problem to one dimension using the simplifying assumptions listed below:

1. On the basis of the simulations, the external magnetic field is supposed to have the only non-zero component, H_0 , transverse to the tube and homogeneous over the tube cross-section but varying along its axis according to Eq. (1).

2. The external magnetic field induces columnar particle aggregates aligned with the field, as depicted in Fig. 1. In the low velocity limit, these aggregates are supposed to span all the width of the tube, as inferred from visualization experiments [cf. Fig. 10 and Sec. IV-B]. The aggregate radius, r_a , is expected to be about a few radii, a , of the constitutive particles and supposed to be constant everywhere in the tube. It is taken as an adjustable parameter of the model. In reality, the aggregates might collide with each other and associate into thicker clusters when moving along the tube. However, such collisions are hindered by the dipole-dipole repulsion and by the hydrodynamic lubrication. This likely weakens the effect of the flow on the aggregate size; at least, at the low flow rates considered in the present work. We shall briefly review this assumption in Sec. IV-A at the point of comparison between the experiments and the theory. The aggregates are supposed to form a hexagonal array whose period varies along the tube axis together with the applied magnetic field. The internal structure of the aggregates is assimilated to a body-centered tetragonal (BCT) lattice whose internal volume fraction is $\Phi_a = 2\pi/9 \approx 0.70$. Such a structure was proved to be the most energetically favorable in ER and MR suspensions [Tao and Sun (1991), Tao and Jiang (1998)]. The local concentration, ϕ , of aggregates in the suspension is defined through the local particle volume fraction Φ with the help of the following relation: $\phi = \Phi / \Phi_a$.

3. We will neglect eventual variations of the particle concentration, Φ , the aggregate speed, u_a and the suspension magnetization, M , across the tube, but take into account their variation along the channel axis.

4. Due to demagnetization effects, the internal magnetic field, H , inside the MR fluid in the tube is different from the external one, H_0 . Since the latter varies relatively slowly along the tube (in other words, $|dH/dz| \ll H/R$, with R being the tube radius), the former is estimated in approximation of quasi-homogeneous external field, as follows [Landau and Lifschitz (1984)]:

$$H + \frac{1}{2}M \approx H_0. \quad (2)$$

The suspension magnetization, M , depends on both the internal field, H , and on the particle concentration Φ . The magnetization curve, $M(H, \Phi)$ of the suspension containing BCT aggregates is calculated using finite element method with the help of FEMM software and fitted to the following expression similar to Fröhlich–Kennelly law [Jiles (1991)]:

$$M = \Phi \frac{\chi M_s H}{M_s + \chi H}, \quad (3)$$

where $M_s=1360$ kA/m is the particle saturation magnetization and $\chi = 22.0 \pm 0.2$ is a fitting parameter of the curve obtained with FEMM; χ stands for the effective magnetic susceptibility of the particles at low magnetic fields. The details of numerical simulations are presented in the work of López-López *et al.* (2012). Eqs. (2) and (3) are solved simultaneously and explicit expressions for the internal field $H(H_0, \Phi)$ and magnetization $M(H_0, \Phi)$ are obtained as functions of the external field and concentration. Once the concentration profile, $\Phi(z)$, is known, the distribution of the internal field along the tube is calculated by replacing H_0 by Eq. (1) and Φ by $\Phi(z)$ in the expression $H(H_0, \Phi)$.

5. Because of the wall interactions and the magnetic field gradient, the aggregates move with a speed, u_a , different from that of the suspending liquid. This creates filtration flows of the suspending liquid through the array of aggregates so that the latter are subjected to the three following forces: the hydrodynamic drag F_h exerted by the suspending liquid, the magnetic force F_m coming from the field gradient and the wall interaction force F_w slowing down the aggregate motion. The aggregate speed will be estimated from the force balance acting on the solid phase (aggregates) contained in an elementary volume, $\delta V = \pi R^2 dz$, between two tube cross-sections spaced by a small distance dz [Fig. 1]. In the inertialess limit, the force balance reads:

$$F_h + F_m + F_w = 0 \quad (4)$$

The magnetic force is given by the following expression [Rosensweig (1985)]:

$$F_m = \mu_0 M \frac{dH}{dz} \delta V \quad (5)$$

We now detail the other two terms of Eq. (4).

6. The volume drag force is estimated by the Darcy filtration law, which, being applied to the relative motion of the liquid and solid phases, may be written in the following form [Nott and Brady (1994), Morris and Boulay (1999)]:

$$\mathbf{f}_h = \frac{\eta_0}{K} (\mathbf{u} - \mathbf{u}_a) \quad (6)$$

where $\eta_0=0.485$ Pa·s is the viscosity of the suspending liquid, \mathbf{u} is the suspension velocity, K is the hydraulic permeability of the hexagonal array of cylindrical aggregates, whose dependency on the volume fraction of cylinders, $\phi = \Phi / \Phi_a$, was estimated by Bruscke and Advani (1993) using the lubrication approximation:

$$K = r_a^2 \frac{(1-l^2)^2}{3\sqrt{3} \cdot l^3} \left(3l \frac{\text{atan}(\sqrt{(1+l)/(1-l)})}{\sqrt{1-l^2}} + \frac{1}{2}l^2 + 1 \right)^{-1}, \quad (7)$$

with $l = 2r_a / d = \sqrt{2\sqrt{3}\phi / \pi}$ being the ratio of the diameter of the aggregates to the distance, d , between them. Note that, in the original papers of Nott and Brady (1994) and Morris and Boulay (1999), the permeability K is expressed through a sedimentation hindrance function. The z -component of the hydrodynamic drag force is obtained by integration of Eq. (6) over the considered volume δV :

$$F_h = dz \iint_S \frac{\eta_0}{K} (u - u_a) dS = \frac{\eta_0}{K} (u_s - u_a) \delta V \quad (8)$$

where $u_s = Q/S$ is the superficial velocity of the suspension, i.e. the velocity averaged over the tube cross-section, $S = \pi R^2$.

7. The wall interactions can arise from either the solid friction between aggregates and walls or rupture of aggregates from particles entrapped into wall rugosities, as depicted in Fig.1. The rupture is expected in the case when the wall friction coefficient is sufficiently high such that the adhesion force between the particles and the wall is higher than the magnetic force between particles. In most of the experiments, we used an aluminum tube with a relatively rough internal surface, so the second mechanism seems to be more appropriate and is retained in our model. In more details, the external force, $F_h + F_m$, exerted on the aggregates creates shear stresses inside them and breaks them once their shear strength is overcome. The shear rate and the drag force are maximal at the wall. This is the reason for which the rupture should occur near the wall. The shear strength of the aggregates is defined by the maximal tangential force acting between the neighboring layers of particles constituting the aggregate. In this context, the wall shear stress coming from the aggregate rupture may be regarded as the static yield stress, σ_Y , of the MR suspension; thus, the wall force acting on an elementary wall surface, $\delta S = 2\pi R dz$, will be given by

$$F_w = -\text{sgn}(u_a) \iint_{\delta S} \sigma_Y dS = -\text{sgn}(u_a) \langle \sigma_Y \rangle \delta S \quad (9)$$

where $\langle \sigma_Y \rangle$ is the mean yield stress averaged over the wall surface, δS , and the term « $-\text{sgn}(u_a)$ » stands for the fact that the wall force is opposite to the aggregate motion.

8. At a first approximation, the quantity $\langle \sigma_Y \rangle$ can be taken equal to the yield stress in simple shear flow between two parallel plates. Since the particle volume fraction varies along the tube and can achieve a close packing limit, we should impose an appropriate concentration dependence of the yield stress valid for the high concentration limit. Most of the existing theories predict a sub-linear (and sometimes decreasing) dependency $\sigma_Y(\Phi)$ at high

concentrations, not corroborating with experiments. Therefore, we will use an empirical function $\sigma_Y(B, \Phi)$ obtained by fitting the experimental data of Chin *et al.* (2001) in the concentration range $0.1 < \Phi < 0.6$ and in the magnetic flux density range $0 < B < 64$ mT:

$$\langle \sigma_Y \rangle \approx \sigma_Y = c \Phi^n \left(\frac{M_s}{\mu_0} \right)^{1/2} B^{3/2}, \quad (10)$$

where c and n are fitting parameters, $n = 1.85 \pm 0.12$ and the constant c (of the order of 0.1 in the experiments of Chin *et al.* (2001)) is taken as a second adjustable parameter of our model. This parameter accounts for a difference in interparticle rupture forces in the plane simple shear and cylindrical geometries. In our case of the tube flow, B in the last equation should be understood as the internal magnetic flux density at a given location, z , inside the tube; it is calculated through the internal field H and magnetization M [Eqs. (2) and (3)] as follows: $B = \mu_0(H + M)$.

Replacing now the forces in Eq. (4) by the appropriate expressions (5), (8), (9), we find the aggregate velocity:

$$u_a = 0, \quad \text{at} \quad \frac{2\sigma_Y}{R} > \left| \frac{\eta_0 u_s}{K} + \mu_0 M \frac{dH}{dz} \right| \quad (11a)$$

$$u_a = u_s - \frac{K}{\eta_0} \left(\frac{2\sigma_Y}{R} - \mu_0 M \frac{dH}{dz} \right), \quad \text{at} \quad \frac{2\sigma_Y}{R} < \left| \frac{\eta_0 u_s}{K} + \mu_0 M \frac{dH}{dz} \right| \quad (11b)$$

Eq. (11a) describes the blocked aggregates when the external force, $F_h + F_m$, exerted on them is lower than their shear strength, while Eq. (11b) corresponds to the moving aggregates, whose shear strength is overcome. Analysis shows that the wall force is much larger than the magnetic one, so, the term $\mu_0 M dH/dz$ can be omitted from the last two equations without loss of precision. By doing so, we do not exclude the effect of the magnetic field gradient, because the latter intervenes into the yield stress, σ_Y [cf. Eq. (10)], through the dependency of the magnetic flux density, B , on the position z . In other words, non-homogeneous concentration profile along the tube is caused by a strongly varying $B(z)$ -dependency rather than by the term $\mu_0 M dH/dz$ (cf. Sec. IV-A, Fig. 2a).

The distribution of the particle volume fraction, $\Phi(z)$, along the tube is found from the mass conservation equation, which imposes a constant particle flux in the steady-state regime. Equating the particle flux at a given location z to the one at the tube entrance, we arrive to the following expression:

$$\Phi(z) u_a(z) = \Phi_0 u_{a0}, \quad (12)$$

where Φ_0 and u_{a0} are, respectively, the particle volume fraction and the aggregate velocity, both at the tube inlet; the former is supposed to be equal to the initial volume fraction of the

suspension and the latter is calculated with the help of Eq. (11b), in which the quantities K , σ_y , M and dH/dz are taken at $z = -L/2$ and at $\Phi = \Phi_0$. Since the magnetic field is symmetric with respect to the middle of the tube (see Fig.1), the particle fluxes at the tube inlet and at the tube outlet appear to be the same and equal to $\Phi_0 u_{a0}$ [right-hand side of Eq. (12)]. Furthermore, the magnetic field intensity at the tube extremities is negligible as compared to the field at the middle-length, so that the particle concentration is supposed to be equal to the initial one, Φ_0 , both at the inlet and at the outlet.

In the steady-state, at positive entrance velocity, u_{a0} , the aggregate speed $u_a(z)$ must be non-zero and positive everywhere in the tube, as inferred from Eq. (12). Therefore the condition $u_a(z) = 0$ [Eq. (11a)] becomes irrelevant for the steady-state, and the aggregate velocity must be calculated using Eq. (11b). Combining Eqs. (11b) and (12), we arrive to a transcendental equation with respect to Φ , which is solved numerically for any given position z , and gives therefore the concentration profile $\Phi(z)$.

In order to construct the pressure-flow rate curve, we first need to find the pressure gradient as a function of the flow rate (or superficial velocity), namely $dP/dz = f(u_s)$. For this purpose, we consider the equation of motion of the liquid phase of our two-phase suspension, which, in the inertialess limit, takes the following form:

$$\nabla \cdot \langle \boldsymbol{\sigma}_l \rangle - \mathbf{f}_h = \mathbf{0}, \quad (13)$$

$$\langle \boldsymbol{\sigma}_l \rangle = -P\mathbf{I} + 2\eta_0\boldsymbol{\gamma} \quad (14)$$

where $\langle \boldsymbol{\sigma}_l \rangle$ is the volume averaged stress in the liquid phase, P is the average pressure, $\boldsymbol{\gamma} = (1/2) \cdot [\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T]$ is the rate-of-strain tensor, \mathbf{I} is the identity matrix. The suspension velocity, \mathbf{u} , is expected to vary relatively slowly along the tube due to a slow variation of the magnetic field ($|dH/dz| \ll H/R$). This allows us to neglect the transverse components of \mathbf{u} and suppose a unidirectional flow along z . Furthermore, the assumption of the aggregate speed, constant over the tube cross-section, imposes an axial symmetry of the suspension velocity profile $u(r, z)$, with r being a radial coordinate. Under these conditions and taking into account Eq. (6) for the drag force, the equation of motion takes the following scalar form:

$$-\frac{dP}{dz} + \eta_0 \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial u}{\partial r} \right) - \frac{\eta_0}{K} (u - u_a) = 0 \quad (15)$$

This equation is solved under the non-slip boundary condition and the obtained velocity profile, $u(r, z)$, is then averaged over the tube cross-section that gives us the superficial velocity of the suspension as a function of the axial coordinate z :

$$u_s(z) = \left[-\frac{K}{\eta_0} \frac{dP}{dz} + u_a(z) \right] \left[1 - \frac{2K^{1/2}}{R} \frac{I_1(R/K^{1/2})}{I_0(R/K^{1/2})} \right], \quad (16)$$

where I_0 and I_1 are the modified Bessel functions of the first kind. The axial symmetry of the velocity profile seems to be unrealistic. However, it gives a reasonable estimation of the superficial velocity in the limit, $K \ll R^2$, verified in our experiments, for which the velocity profile is quasi-homogeneous in the tube cross-section except for a narrow region near the wall. Replacing the aggregate speed in the last equation by Eq. (11b), neglecting the magnetic force, $\mu_0 M dH/dz$, and taking into account that $I_1(R/K^{1/2})/I_0(R/K^{1/2}) \approx 1$ at $K \ll R^2$, we will find the following approximate expression for the pressure gradient as a function of the superficial velocity:

$$\frac{dP}{dz} \approx -\frac{2\eta_0 u_s}{K^{1/2} R} - \frac{2\sigma_y}{R}. \quad (17)$$

Finally, the pressure-flow rate curve is obtained by integration of Eq. (17) along the z -axis:

$$\Delta P = P(-L/2) - P(+L/2) \approx \frac{2\eta_0 u_s}{R} \int_{-L/2}^{L/2} \frac{dz}{K^{1/2}} + \frac{2}{R} \int_{-L/2}^{L/2} \sigma_y dz. \quad (18)$$

Performing this integration, we keep in mind that the quantities, K , $\sigma_y(B)$ and B , intervening into the pressure gradient dP/dz , depend on the concentration profile $\Phi(z)$, which was found by the solution of Eqs. (11b) and (12).

IV. Results and discussion

A. Concentration profiles and pressure-flow rate curves

The theoretical steady-state dependencies of the particle concentration, Φ , and of the aggregate speed, u_a , on the position z along the tube are shown, respectively, in Figs. 2a and 2b for an applied external field, $H_{\max}=100$ kA/m and for two imposed speeds, $u_s=10^{-4}$ and 10^{-2} m/s. The flow is along the z -axis from the left to the right of the figures. At both extremities of the tube ($z = \pm L/2$), the particle concentration is equal to the initial volume fraction of the suspension, $\Phi_0=0.3$, as imposed in the model [cf. Eq. (12)]. When moving away from the extremities to the tube middle-length, the magnetic field increases along with the suspension yield stress and the wall interaction force. This increases magnetic cohesion between particles, and therefore, wall interactions slow down the aggregates and increase their concentration according to the particle flux conservation. Therefore, the aggregate velocity profile exhibits a minimum [Fig. 2b] and the concentration profile shows a maximum [Fig. 2a], both at the tube middle-length ($z=0$) where the magnetic field is maximal. At an increasing imposed speed, u_s , the aggregates pass faster through the tube and have less time to get concentrated inside. Thus, both profiles become more homogeneous with the growing speed [cf. Figs. 2a, b]. In more details, as the flow speed increases, the relative importance of the magnetic contribution to the aggregate speed [second term on the right-hand side of Eq.

(11b)] decreases, and the latter (u_a) approaches the suspension speed, u_s , at high flow rates. Note also that both $u_a(z)$ and $\Phi(z)$ -dependencies are symmetric with respect to the tube middle length ($z=0$). This is because the magnetic force term, $\mu_0 M dH/dz$, responsible for an eventual asymmetry, appears to be negligible as compared to the wall interaction term, $2\sigma_Y/R$. It is worth mentioning that the situation is completely different for suspensions of nonmagnetic particles in a ferrofluid. These systems exhibit a weak yield stress and their behavior is dictated by the magnetic force, resulting in highly asymmetric concentration profiles in a similar geometry [Kuzhir *et al.* (2005)].

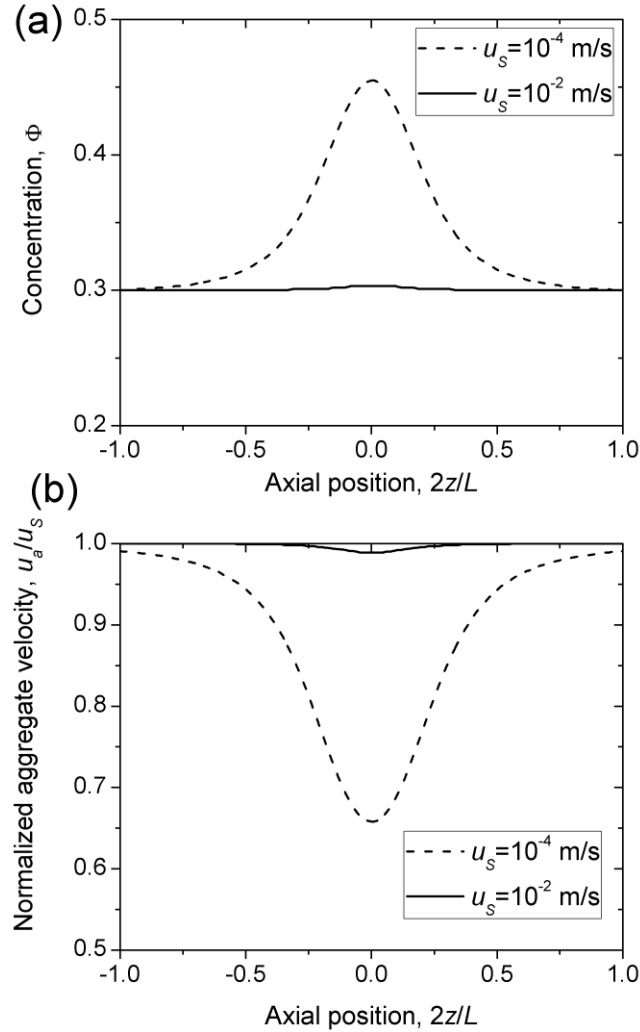


FIG. 2. Concentration profile (a) and aggregate velocity profile (b) along the tube axis for two different suspension speeds, u_s . The applied magnetic field is $H_{\max}=100$ kA/m. The origin of the z -axis is at the middle-length of the tube, and the axial coordinate, z , is normalized by the half of the tube length.

The theoretical concentration profiles, $\Phi(z)$, allowed us to calculate the steady-state pressure-flow rate curves shown in Fig. 3 for the magnetic field $H_{\max}=100$ kA/m. As it is seen in this figure, our model reproduces the expected behavior: an unstable decreasing branch of the ΔP versus u_s curve is followed by a stable increasing branch. For a better understanding of such a non-monotonic dependency, we plotted in the same figure the two main components of

the pressure difference, referred to as the hydrodynamic term and the yield stress term [the 1st and the 2nd terms on the right-hand side of Eq. (18)]. As already mentioned, with increasing suspension velocities, the particle concentration inside the tube decreases and approaches the initial volume fraction Φ_0 . Since the suspension yield stress is a growing function of the particle concentration, the yield stress term, ΔP_Y , decreases progressively with increasing velocity attaining a high speed plateau with an asymptotic value, $\Delta P_{Y,\infty} = (2/R) \int_{-L/2}^{L/2} \sigma_Y[\Phi_0, B(z)] dz$. On the other hand, the hydrodynamic term monotonically increases with the velocity. The sum of both contributions gives therefore the total pressure difference possessing a local minimum.

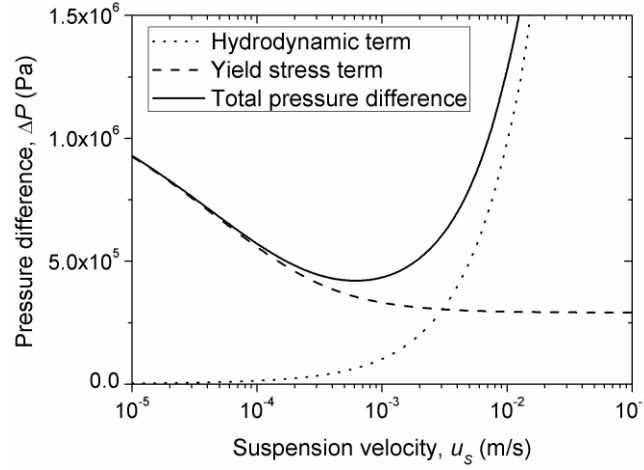


FIG. 3. Theoretical dependency of the total pressure difference (solid curve) on the suspension speed at the applied magnetic field, $H_{\max}=100$ kA/m. The two components of the pressure difference coming from the two terms on the right-hand side of Eq. (18) are also shown. The calculations are performed for the following values of the free parameters: $r_a=10\pm1.0\mu\text{m}$ (aggregate radius) and $c=0.29\pm0.02$ (pre-factor in Eq. (10) for the yield stress).

The theoretical pressure-flow rate curves are compared to the experimental ones in Fig. 4a for three different applied magnetic fields. In the experiments, the outlet flow rate fluctuated along with the pressure difference because of the suspension compressibility. These fluctuations were principally observed at the flow rates corresponding to the decreasing branch of ΔP versus u_s curve. Thus, for the unstable region of the experimental curves, ΔP stands for the time average of the pressure difference, $\langle \Delta P \rangle$, introduced in Sec. II and u_s corresponds to the constant flow rate imposed by the piston motion, $u_s = Q_{\text{piston}}/(\pi R^2)$, and is referred to as the imposed speed. The theoretical curves were obtained by fitting Eq. (18) to the experimental points using a single set of adjustable parameters, $r_a=10\pm1.0\mu\text{m}$ and $c=0.29\pm0.02$, for all the three curves. As it is seen in Fig. 4a, the theory qualitatively reproduces the shape of the experimental curves and fits the experimental results reasonably well at low speeds, $u_s < 10^{-3}$ m/s, even though this comparison is delicate for unstable flows. At higher speeds, the theory overestimates the pressure difference and this is probably because it does not take into account aggregate destruction by shear forces.

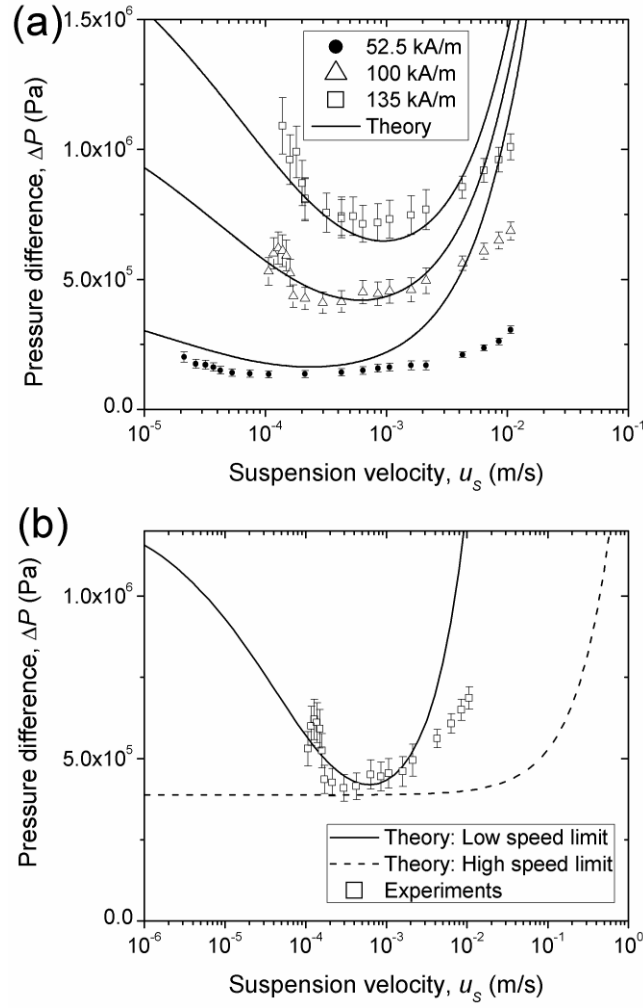


FIG. 4. Comparison between theoretical and experimental pressure-flow rate curves for different applied magnetic fields (a). Theoretical predictions in the two opposite limits of low and high speeds are shown in figure (b) along with the experimental points at $H_{\max}=100$ kA/m.

To check this hypothesis, we inspect the suspension behavior in the opposite limit of high speeds, at which the aggregates do not span the tube diameter and their length decreases progressively with an increasing wall shear rate. This regime studied in details by Shulman and Kordonsky (1982) and Kuzhir *et al.* (2003) is characterized by the following pressure-speed relation:

$$\Delta P = \frac{8}{3R} \int_{-L/2}^{L/2} \sigma_D [\Phi_0, B(z)] dz + \frac{8\eta_p u_s}{R^2} \quad (19)$$

Here, the suspension dynamic yield stress, σ_D , comes from the hydrodynamic dissipation generated by the aggregates and can be estimated by Eq. (10). The plastic viscosity η_p is usually field-independent and can be calculated using the Krieger-Dougherty relation for a hard sphere suspension [Larson (1999)]: $\eta_p = \eta_0 (1 - \Phi_0 / \Phi_{\max})^{-2.5\Phi_{\max}}$, with $\Phi_{\max} \approx 0.64$ being the random-loose maximum packing fraction of spheres. At high

suspension speeds, the particle concentration is again assumed to be homogeneous along the tube and equal to the initial volume fraction Φ_0 . Both theoretical pressure-speed relations for the two opposite speed limits are plotted in Fig. 4b along with the experimental curve, all three for the applied magnetic field $H_{\max}=100$ kA/m. As expected, the theory gives lower values of the pressure difference at the high speed limit. At intermediate speeds, experimental points are situated between both theoretical limits pointing out to a possible transition between both regimes.

Another possible reason for the discrepancy between theory and experiments is connected to an increase of the aggregate thickness with the growing flow rate [cf. Assumption #2, Sec. III]. In theory, thicker clusters would lower the hydraulic resistance, K , of the aggregate network, which could reduce the slope of the pressure versus velocity curve. However, this scenario seems to be if not impossible, at least less likely because the dipole-dipole repulsion and lubrication between the aggregates should hinder their growth under the applied flow rate.

To inspect the effect of the applied magnetic field on the suspension flow, we plot in Figs. 5a and 5b the field dependencies of the critical pressure difference and suspension velocity corresponding to the minima of the pressure-flow rate curves. These figures demonstrate a good quantitative correspondence between experiments and theory for the critical pressure difference, ΔP_c , and a qualitative correspondence for the critical suspension velocity, u_c , – both quantities show a monotonic increase with the applied field. As the magnetic field increases, the suspension yield stress (and, consequently, the wall interaction force) becomes more important. This increases the total pressure difference and shifts the high-velocity plateau (of the yield stress term, $\Delta P_{Y,\infty}$, cf. Fig. 3) and the pressure minimum to higher speeds resulting in an increasing field dependency of u_c .

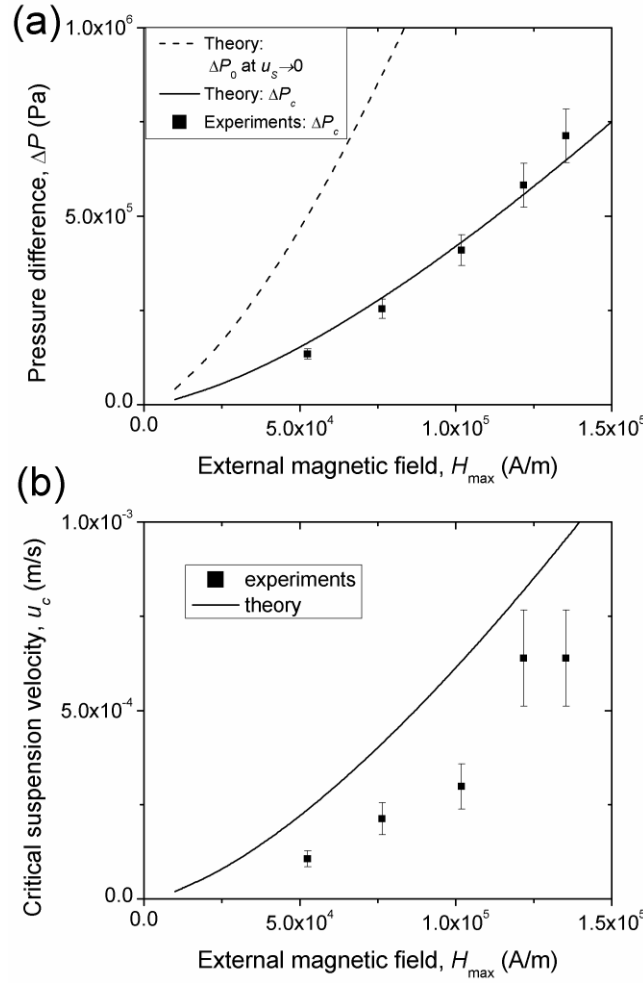


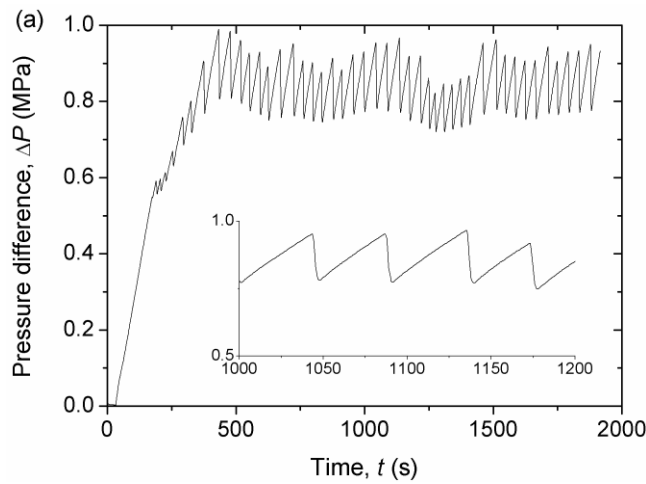
FIG. 5. Theoretical and experimental field dependencies of the critical pressure difference, ΔP_c (a) and the critical suspension speed, u_c (b) corresponding to the minimum of the pressure-flow rate curves. In addition to it, a theoretical dependency of the pressure difference, ΔP_0 , at zero suspension speed is shown in figure (a).

Another important quantity emerging from the pressure-speed relations is the pressure difference, ΔP_0 , at zero suspension speed. In theory, this pressure difference is developed in an infinitely slow flow, which favors a nearly close packing of aggregates along the whole channel, so that the particle concentration at any location z is given by $\Phi_{\max} = \phi_{\max} \Phi_a = \left[\pi / (2\sqrt{3}) \right] \cdot (2\pi / 9) \approx 0.63$, with ϕ_{\max} being the maximum packing fraction of cylindrical aggregates. The value of ΔP_0 is calculated by integration of the yield stress along the tube length: $\Delta P_0 = (2/R) \int_{-L/2}^{L/2} \sigma_Y [\Phi_{\max}, B(z)] dz$. The theoretical field dependency of the pressure difference ΔP_0 is represented by a dashed curve in Fig. 5a. The quantity ΔP_0 appears to be roughly three times the critical pressure difference, ΔP_c , in the considered range of the magnetic fields, $H_{\max} = 0 \div 150$ kA/m. In our experiments, we were unable to achieve suspension speeds as slow as $u_s \sim 10^{-9}$ m/s, at which the pressure-flow rate curve was expected to reach a low-speed plateau. Therefore, it was impossible to determine

experimental values of ΔP_0 by an extrapolation of the ΔP versus u_s curves to zero velocities. These values could be measured in a pressure-controlled capillary rheometer.

B. Pressure/flow rate oscillations

As already stated, the pressure oscillations were principally observed in the range of flow speeds corresponding to the unstable branch of the pressure-flow rate curve. To inspect the waveforms of the pressure signal, we plot in Fig. 6 a-c the experimental time dependencies of the pressure difference ΔP measured for the same applied magnetic field, $H_{\max}=122$ kA/m, and at imposed speeds, $u_s = Q_{\text{piston}}/(\pi R^2)$, equal to 10^{-4} , $1.5 \cdot 10^{-4}$ and $8 \cdot 10^{-4}$ m/s, respectively. As it can be seen from the first two figures, the pressure oscillations are not perfectly regular. However, they have a well defined fundamental frequency and the shape reminiscent for a stick-slip motion of the suspension – a slow quasi-linear increase (stick) is followed by a drastic release of the pressure (slip). Their amplitude reaches 20% of the time average of the pressure difference, $\langle \Delta P \rangle$, and decreases progressively with the imposed speed (as will be discussed below in more details), so that they completely disappear and are never observed at speeds corresponding to the stable increasing branch of the pressure-flow rate curve (case of Fig. 6c). Once appeared, the pressure oscillations are maintained during at least five hours, preserving their saw-tooth-like shape, as it is demonstrated in Fig. 6d for a magnetic field $H_{\max}=52.5$ kA/m and an imposed speed $u_s=3.1 \cdot 10^{-5}$ m/s.



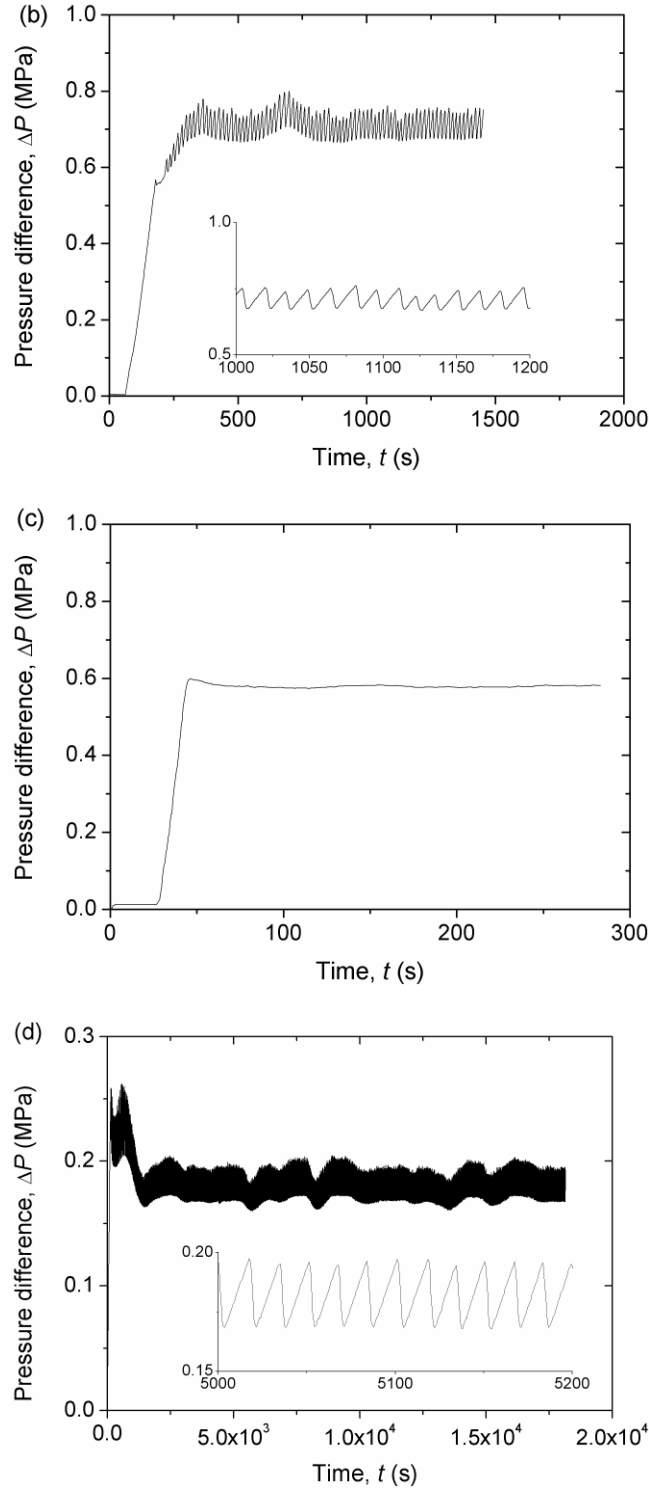


FIG. 6. Temporal evolution of the pressure difference for the applied magnetic field $H_{\max}=122$ kA/m and for imposed speeds, $u_s=10^{-4}$ m/s (a), $1.5 \cdot 10^{-4}$ m/s (b) and $8 \cdot 10^{-4}$ m/s (c). A pressure signal recorded for a five hour experiment at $H_{\max}=52.5$ kA/m and $u_s=3.1 \cdot 10^{-5}$ m/s is shown in figure (d). The initial plateau with $\Delta P \approx 0$ in figs. (a)-(c) corresponds to the flow in the absence of magnetic field, and a sharp increase of the pressure difference at the end of this plateau corresponds to the moment when the field is switched on.

Note that similar modulated oscillations have been predicted numerically by Bashkirtseva et al. (2009) for an unsteady shear rate response of repulsive concentrated

colloids subjected to a constant applied shear stress. These suspensions exhibited a non-monotonic shear rate versus stress dependency governed by the interplay between the electrostatic repulsion and solid friction between particles. In our case, the pressure oscillations are induced by magnetic interactions and illustrate another example supporting the statement that the instability has the same macroscopic origin for various systems – negative differential viscosity – whatever the interparticle interactions are.

At the unsteady-state regime, the outlet flow rate oscillated together with the pressure difference when a constant flow rate, Q_{piston} , was imposed by the piston. We inspect these oscillations in Fig. 7a where the instantaneous flow rate, Q_{outlet} , and the instantaneous pressure difference, ΔP , both measured simultaneously, are plotted against the elapsed time for the applied magnetic field, $H_{max}=122$ kA/m, and the imposed speed, $u_S=Q_{piston}/(\pi R^2)=1.25\cdot 10^{-4}$ m/s. As inferred from this figure, the suspension flow at the tube outlet has an intermittent character with a periodicity similar to that of pressure oscillations. As the pressure difference increases, the suspension does not flow out of the tube ($Q_{outlet}=0$), while when it decreases, a rapid outflow is observed during a short period of time. Such a behavior can be attributed to the interplay between the blockage of aggregates and the suspension compressibility. This mechanism will be explained in more details at the end of this section in conjunction with the results of the structure observation. A more careful inspection of Fig. 7a shows that the outflow starts a little before the moment when the pressure difference achieves its maximum. This could be attributed to relaxation of particle structures leading to their retarded response to the varying flow rate. A dashed horizontal line in Fig. 7a corresponds to the constant imposed flow rate, Q_{piston} .

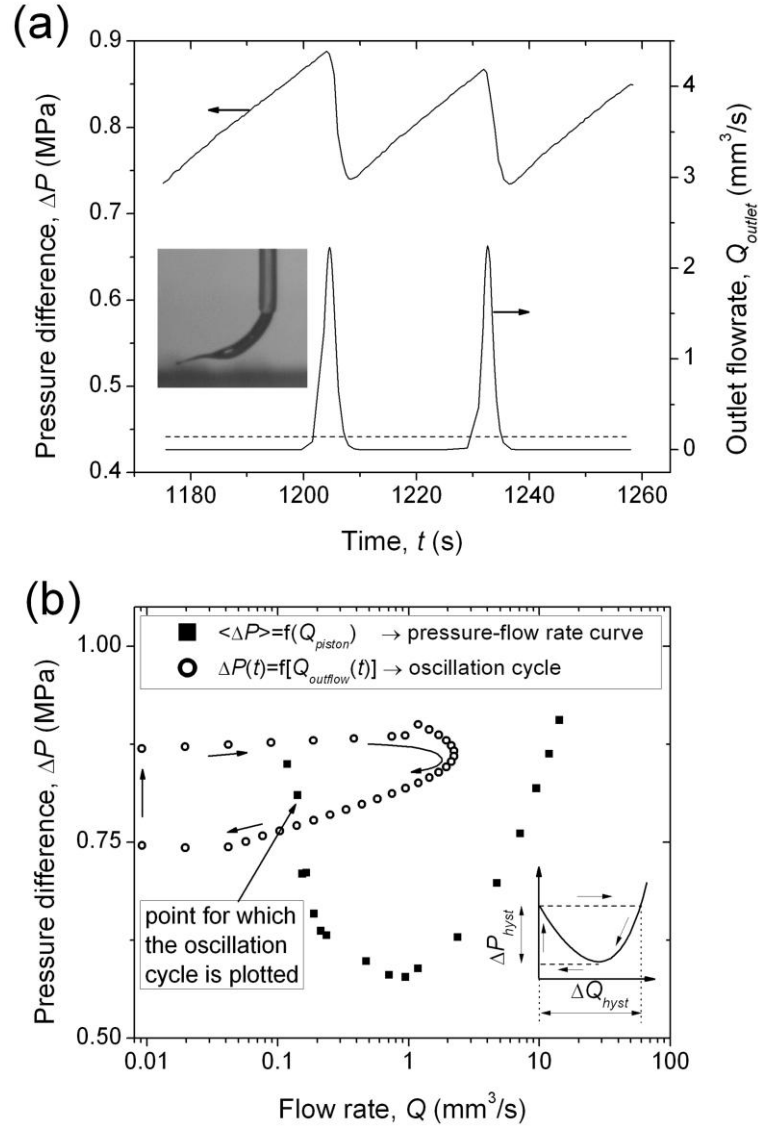


FIG. 7. Simultaneous temporal evolution of the pressure difference and the outlet flow rate (a), recorded at an applied magnetic field, $H_{max}=122$ kA/m, and an imposed speed, $u_s=1.25 \cdot 10^{-4}$ m/s. In figure (b), the dependency of the instantaneous pressure difference, $\Delta P(t)$, on the instantaneous flow rate, $Q_{outlet}(t)$ is shown for the pressure/flow rate oscillations shown in figure (a). The inset of figure (a) shows a drop of the MR suspension emerging from the tube outlet. The volume of the drop and the outlet flow rate were determined by image processing [cf. Sec. II]. A curvilinear shape of the drop is explained by the competition between the gravity and the magnetic forces. Note that the magnetic field at the tube outlet is about four percent of the maximum field at the tube middle length. The inset of figure (b) shows schematically a hysteresis cycle of the pressure-flow rate curve along with the pressure jump, ΔP_{hyst} , and the flow rate jump, ΔQ_{hyst} .

An unsteady response of the suspension to a constant applied piston speed can also be analyzed with the help of the dependency of the instantaneous pressure difference, $\Delta P(t)$, on the instantaneous outlet flow rate, $Q_{outlet}(t)$, shown in Fig. 7b for the same set of experimental parameters. For convenience, we plot in the same figure the pressure-flow rate curve, $\langle \Delta P \rangle = f(Q_{piston})$, measured for the same magnetic field. An experimental point of the $\langle \Delta P \rangle$ versus Q_{piston} curve, for which the pressure-flow rate cycle is plotted, is marked by a text label. The clockwise direction of the pressure-flow rate cycle is indicated by arrows. The

vertical part of the cycle corresponds to a slow increase of the pressure difference at zero outlet flow rate. The upper quasi-plateau stands for an abrupt increase of the flow rate near the maximum pressure difference. We note that the oscillation cycle does not coincide with the hysteresis cycle of the pressure-flow rate curve [presented schematically in the inset of Fig. 7b], contrarily to what has been suggested by Quemada (1982) and Hatzikiriakos and Dealy (1992). In particular, the amplitudes of pressure and flow rate oscillations are somewhat lower than those, ΔP_{hyst} and ΔQ_{hyst} , imposed by the hysteresis. Such inconsistency can be explained by a relaxation of particle structures. A similar non-coincidence of the transient and steady-state pressure-flow rate curves has been revealed by Georgiou and Crochet (1994) in numerical simulations of compressible slit flows of polymer melts.

Since the fluid compressibility seems to be a necessary condition for the flow rate oscillations, the period of oscillations can be strongly influenced by the compression modulus and the total volume of the suspension. These effects could be inspected with the help of an equation relating the pressure and flow rate oscillations to the fluid compressibility. This equation, derived in Appendix, follows from the mass conservation law and takes the following form:

$$\beta V_{b0} \frac{d(\Delta P)}{dt} = Q_{piston} - Q_{outlet}(t), \quad (20)$$

where β is the suspension compressibility and V_{b0} is the suspension volume in the barrel.

Firstly, this equation, integrated over the oscillation period, T , allows us to check if the average outlet flow rate is equal to the imposed flow rate: $\langle Q_{outlet} \rangle = (1/T) \int_t^{t+T} Q_{outlet}(t) dt = Q_{piston}$. In experiments, the value $\langle Q_{outlet} \rangle$ appears to be slightly lower (by about 10%) than Q_{piston} . Such a discrepancy could come from some imprecision of the measurements of the outlet flow rate by image processing of the suspension drops emerging from the tube [cf. Sec. II and inset in Fig. 7a].

Secondly, Eq. (20) describes a linear increase of the pressure difference during the stick period (at $Q_{outlet} \approx 0$) and gives the following expression for the stick duration:

$$t_{stick} = \beta \frac{V_{b0} (\Delta P_{max} - \Delta P_{min})}{Q_{piston}}, \quad (21)$$

where ΔP_{max} and ΔP_{min} stand for the maximum and minimum pressure differences during oscillations.

This equation shows that the stick duration is inversely proportional to Q_{piston} and varies linearly with V_{b0} , and thus depends on the piston position in the barrel [cf. Fig. 1]. To check this point we conducted a set of measurements at different initial piston positions and different piston speeds. The results of these measurements are shown in Fig. 8 as a dependency of the stick duration, t_{stick} , on the factor $V_{b0} (\Delta P_{max} - \Delta P_{min}) / Q_{piston}$. According to

the prediction of Eq. (21), all data points gather along a single line with a slope equal to $\beta \approx 1.4 \cdot 10^{-10} \text{ Pa}^{-1}$, as determined by a linear fit. This value appears to be quite close to the compressibility of silicon oil, $\beta \approx 1.1 \cdot 10^{-10} \text{ Pa}^{-1}$, reported in the literature [Kiyama *et al.* (1953)]. Since the flow oscillations depend on the initial piston position, we took care to perform all the measurements reported above at approximately the same value of V_{b0} keeping in mind that the piston position varied negligibly during a single run of the pressure versus time measurements.

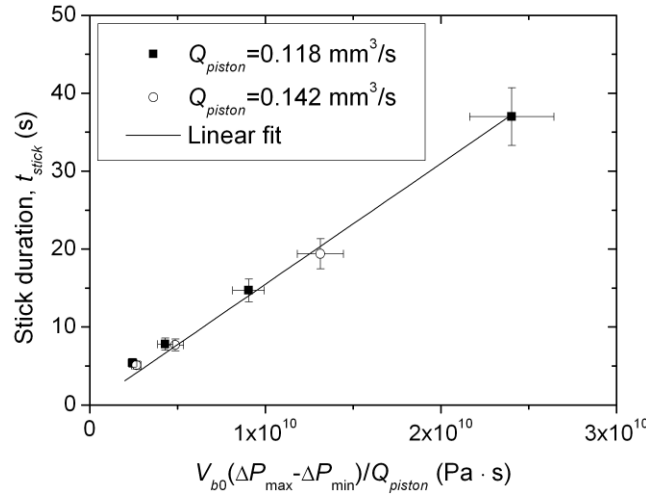


FIG. 8. Dependency of the stick duration on the factor $V_{b0}(\Delta P_{\max} - \Delta P_{\min})/Q_{\text{piston}}$ at different imposed flow rates, Q_{piston} , and different initial positions of the piston in the barrel, corresponding to a suspension volume in the barrel, V_{b0} , equal to 5.0, 6.7, 11 and 17 cm^3 . All the experiments were carried out at an applied magnetic field of $H_{\max} = 122 \text{ kA/m}$.

We also checked that the stick duration (as well as the period of oscillations) depended on the suspension compressibility β . For this purpose we conducted a supplementary measurement for the MR suspension gasified by air bubbling during one minute at vigorous stirring. The compressibility of such a suspension was estimated to be $3 \cdot 10^{-10} \text{ Pa}$ and the stick duration appeared to be about two times longer than the one for the degasified suspension with $\beta \approx 1.4 \cdot 10^{-10} \text{ Pa}^{-1}$. This comparison confirms the validity of Eq. (21) and proves that the suspension compressibility is one of the mechanisms governing self-exciting flow oscillations.

Note that at low enough imposed speeds, $u_s < 0.5u_c$, the stick period is much longer than the slip period, so that the oscillation period, $T \approx t_{\text{stick}}$, can be safely estimated by Eq.(21). According to this equation, at fixed values of β and V_{b0} , the oscillation period is proportional to $(\Delta P_{\max} - \Delta P_{\min})/u_s$, so it depends, among other things, on the oscillation amplitude. The dependencies of these both quantities on the imposed speed are shown in Figs. 9a and 9b for different applied magnetic fields. In spite of some dispersion, the data follow a common decreasing trend. In particular, the pressure amplitude, $(\Delta P_{\max} - \Delta P_{\min})/2$, seems to decrease with the speed and increase with the applied field [Fig. 9a]. Such a tendency may be

explained by the fact that, at increasing speeds, the aggregates spend less time inside the tube and probably form a sparser network resulting in smoother pressure variations. On the other hand, an increasing magnetic field causes a stronger blockage of aggregates likely leading to more intense oscillations. In what concerns the oscillation period, it also increases with the magnetic field and experiences a more pronounced decrease with the speed according to the following relationship: $T \propto (\Delta P_{\max} - \Delta P_{\min})/u_s$. It is worth mentioning that the oscillations seemed to disappear (or, at least, were undetectable) at speeds somewhat lower than the critical velocity, u_c , corresponding to the minimum of the pressure-speed curve. Perhaps, at the speeds close to u_c , the pressure amplitude was lower than the detection limit of our pressure transducer.

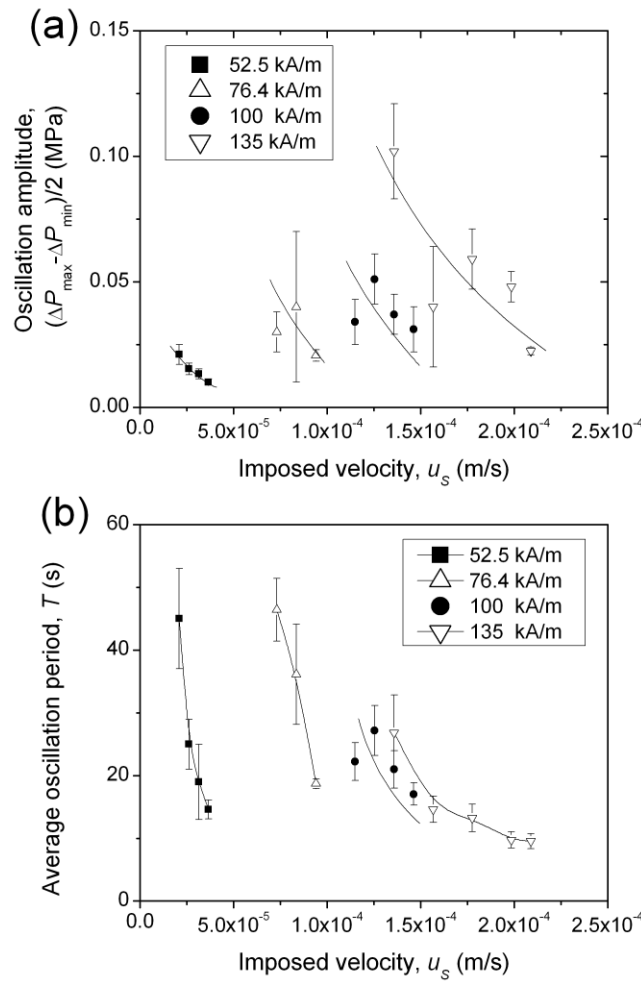


FIG. 9. Dependencies of the pressure amplitude (a) and the oscillation period (b) on the imposed speed at different applied magnetic fields. Solid curves correspond to eye-guidelines.

For a better understanding of the microscopic origin of the flow instability, we realized a flow of a dilute MR suspension (at a particle volume fraction $\Phi_0=0.05$) through a transparent tube. The pressure signal, measured at $H_{\max}=188$ kA/m and $u_s=0.52$ m/s, is shown in Fig. 10 along with the snapshots of the suspension structure taken at different moments along the pressure versus time curve. Firstly, we distinguish column-like aggregates spanning

the tube diameter and occupying all visible tube volume. Second, the aggregates are more closely spaced in the region of high magnetic field in the vicinity of the pole pieces and are more sparsely spaced on the periphery. Such a distribution qualitatively corresponds to the theoretical concentration profile shown in Fig. 2a. Thirdly, when the pressure difference increases, the aggregates do not move and the structure seems to be frozen, as can be seen by comparing the snapshots A and B. However, a slow filtration of the suspending liquid through the network of aggregates was detected by motion of nonmagnetic impurities. Finally, once the pressure maximum is overcome, most of the aggregates detach from the tube wall and move rapidly towards the outlet as inferred from the snapshots C and D. When the pressure difference approaches the minimum, the flow is progressively decelerated and stops a few moments after the pressure difference starts to increase.

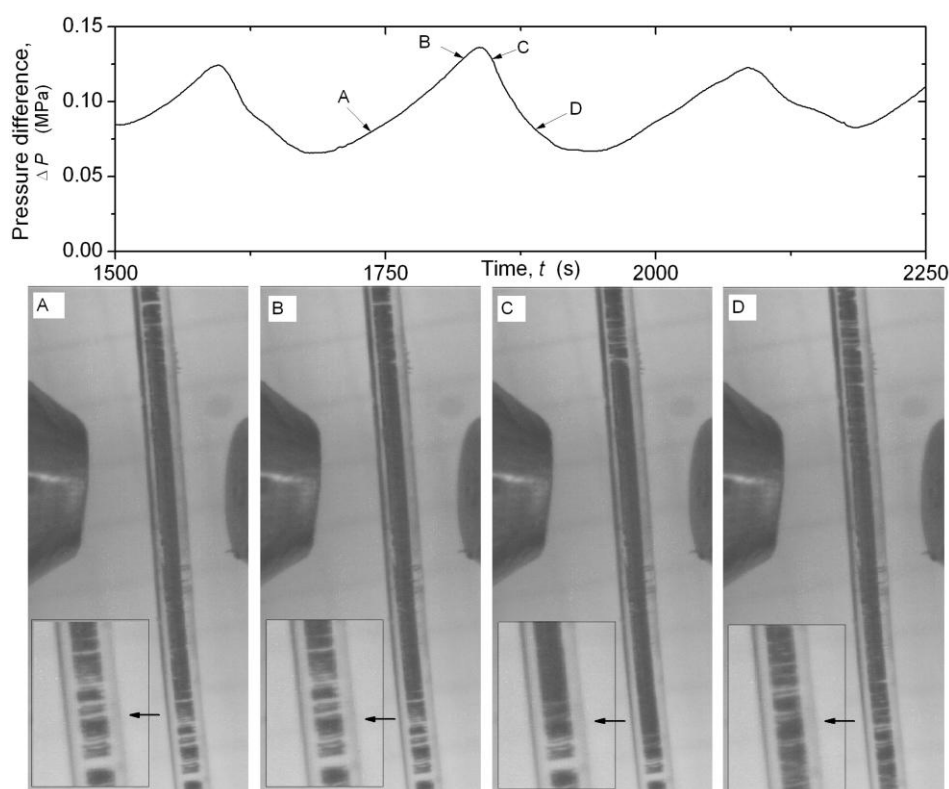


FIG. 10. Visualization of moving structures of a dilute ($\Phi=0.05$) MR suspension in a transparent tube. The snapshots were taken along the pressure versus time curve shown on the top of the figure. An enlarged view of the lower part of the tube is presented on the bottom of each snapshot and allows one to see stagnation of aggregates during the stick period (A and B) followed by a relatively intense motion of aggregates during the slip period (C and D)

Note that the same qualitative behavior is expected for more concentrated suspensions. Eventual quantitative difference may appear due to the fact that, with increasing particle concentration, the particle aggregates become thicker, as inferred from the visualization experiments of Grasselli et al. (1994). This may affect the hydraulic permeability of the structure [cf. Eq. (7)] and may therefore change the critical suspension speed along with the amplitude and period of oscillations.

In summary, these observations confirm that the stick-rupture events govern the unsteady flow of the suspension – the key hypothesis introduced at the beginning of the paper [Sec. I]. As already stated, the aggregates get blocked and ruptured from the walls when the hydrodynamic drag force is lower than a threshold value of the wall interaction force [cf. Eq.(11a)]. Since stick and rupture occur at different local speeds and pressures, two distinct threshold values of the wall force are apparently required. The upper limit corresponds to the onset of the slip and the lower limit corresponds to the blockage. The difference between both limits could have different nature. On the one hand, it could come from the difference between the static and dynamic yield stress, sometimes encountered in magnetorheology [Volkova (1998)]. On the other hand, it may appear as a result of the difference in local particle concentrations during the stick and the slip periods. Higher local speeds during the slip period would result in a lower concentration/yield stress, while quasi-zero speeds during the stick would cause a higher concentration/yield stress, as suggested by calculations of the concentration profiles [cf. Fig. 2a]. Whatever the mechanism is, we suggest the following suspension behavior in an unsteady flow. During the stick period, the pressure difference induces an extremely slow (almost undetectable) filtration flow of the suspending liquid through the particle structures. As the pressure difference increases, filtration becomes more intense, and the drag force increases until it overcomes the upper threshold of the wall force. Then, the aggregates will be ruptured from walls and the flow will start. The rupture event is likely accompanied by a decrease of the suspension hydraulic resistance due to either the replacement of the dense structures by the sparse ones or the appearance of lubrication gaps between the moving structures and walls. A decreasing hydraulic resistance will cause, at the beginning, fluid expansion and flow acceleration. During time, the particle structures will again be slowed down in the region of high magnetic field until the wall interaction force reaches the lower threshold, at which the structures will stick to the wall. The suspension compressibility results in a variation of the suspension speed in the tube, and the latter affects the instantaneous concentration profiles and the pressure difference.

As mentioned in the Introduction, similar pressure/flow rate oscillations have been discovered in capillary flows of polymer melts. In both cases, the flow instabilities come from wall interactions. However, the nature of these interactions is quite different. In the case of polymers, we deal with a pressure-dependent adhesion force of the molecules to the wall. In our case, the wall interaction likely originates from the shear magnetic force between the particle layers adjacent to the walls. Such an interaction is appropriate for relatively rough surfaces that can block small particles in the wall rugosities. In the case of a smooth wall surface (like the one of the polyvinyl tube used in the visualization experiments), magnetic interactions between particles may dominate over their adhesion to the wall. The aggregates are expected to slide along the wall with a solid friction and without loss of entrapped particles. Being proportional to normal Maxwell magnetic stress, the friction force will also depend on the applied field and may conduct to phenomena similar to those observed for rough channels. Anyway, the role of the wall roughness should be carefully checked in further experiments.

V. Conclusions

In this paper, we have studied the pressure-driven flow of an MR fluid through a cylindrical tube in the presence of a non-uniform magnetic field perpendicular to the tube and varying along its axis. In the experiments, the flow was realized with the help of a capillary rheometer at a constant imposed piston speed. The practical motivation of this study comes from the problem of particle clogging in smart MR devices employing non-uniform magnetic fields. The main results obtained in the present work can be summarized as follows.

1. The pressure-flow rate curves exhibited a local minimum at some critical imposed speed. The flow became unstable and oscillatory in the range of the imposed speeds corresponding to the decreasing branch of these curves. The steady-state stable flow was observed in the speed range corresponding to the increasing branch of the pressure-flow rate curves. The non-monotonic shape of these curves was explained in terms of the competition between two opposite effects – an increase of the hydrodynamic dissipation and a weakening of the interaction between aggregates and walls at increasing suspension speeds. The latter effect comes from the fact that, at high flow rates, the aggregates pass rapidly through the channel and have less time to be concentrated in the region of the high magnetic field. This leads to a decrease of the suspension yield stress and of the wall interaction force with growing suspension speeds.

2. We have developed a theoretical model treating the steady-state flow of the MR suspension in the considered geometry. The model assumes gap-spanning aggregates, whose interaction with a non-magnetic wall comes from the magnetic forces between the particles belonging to the extremities of the moving aggregates and those stuck to the wall or entrapped into wall rugosities. Employing a force balance on the aggregates and the particle flux conservation along the tube, the model predicts a higher particle concentration in the region of high magnetic field, correctly reproduces the shape of the pressure-flow rate curves with a local minimum and indicates the speed range within which flow instabilities are expected.

3. Unstable flows are manifested by somewhat regular oscillations of the pressure difference and the outlet flow rate at a constant imposed piston speed. The pressure amplitude appears to decrease with the imposed speed and increase with the applied magnetic field. The oscillation period can be estimated from the mass conservation equation and appears to be proportional to the pressure amplitude, the suspension compressibility and inversely proportional to the imposed speed. Visualization of particle structures in a transparent tube reveals that the suspension unsteady flow is governed by the interplay between the stick-rupture of aggregates from the walls and the suspension compressibility. The latter induces oscillations of the suspension speed through the tube at a constant piston speed.

In this work, we have given a qualitative picture of what is happening with particle structures in an unsteady flow. Further investigations are required in order to quantitatively relate the evolution of the structures with the fluctuations of the macroscopic parameters of the flow. For this purpose, more rigorous visualization experiments employing a slit channel will be conducted in the future. At the same time, numerical simulations of the unsteady flows

would allow a better insight into the problem. Finally, the microscopic nature of the interactions between aggregates and walls and the wall roughness effect should also be studied.

Acknowledgements

The authors appreciate qualified technical assistance of the engineering team (F.F., L.C., and J.H.) from Malvern Instruments in setup and maintenance of the Rosand RH-7 capillary rheometer. Financial support by projects FIS2009-07321 (Ministerio de Ciencia e Innovación, Spain), P08-FQM-3993 and P09-FQM-4787 (Junta de Andalucía, Spain), “Factories of the Future” (Grant No. 260073, DynExpert FP7) and CNRS (“exchange of scientists” project No. 23178) is gratefully acknowledged. M.T.L.-L. also acknowledges financial support by University of Granada (Spain). L.R.-A. acknowledges financial support by MECD (Spain) through its FPU program and University of Granada for funding the stay.

Appendix: Derivation of Eq. (20)

We start with the mass conservation equation for an unsteady compressible flow of the MR suspension:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) = 0, \quad (\text{A1})$$

where \mathbf{u} is the suspension velocity and ρ is the suspension density, defined, in the low compressibility limit, by the following expansion:

$$\rho = \rho_0(\Phi) [1 + \beta(\Phi)(P - P_0)], \quad (\text{A2})$$

where P_0 is the ambient pressure, $\beta(\Phi)$ is the suspension compressibility, and $\rho_0(\Phi)$ is the suspension density at ambient pressure, satisfying the incompressibility condition, as follows:

$$\frac{d\rho_0}{dt} = \frac{\partial \rho_0}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla \rho_0 = 0. \quad (\text{A3})$$

Combining Eqs. (A1)-(A3), we arrive to the following equation:

$$\frac{\partial(\beta P)}{\partial t} + \nabla \cdot ([1 + \beta(P - P_0)] \mathbf{u}) = 0. \quad (\text{A4})$$

Integrating the last equation over the whole volume of the suspension and neglecting the tube volume before the barrel volume, $V_b(t) = V_{b0} - Q_{piston}t$, we obtain the mass balance equation in the following integral form:

$$\frac{d(\beta P_b)}{dt}(V_{b0} - Q_{piston}t) + Q_{outlet}(t) - [1 + \beta(P_b - P_0)]Q_{piston} = 0, \quad (A5)$$

where the pressure, P_b , in the barrel is assumed to be homogeneous and the term $(P_b - P_0)$ is equal to the measured pressure difference, ΔP . The particle concentration in the barrel is supposed to be constant and equal to the initial volume fraction, Φ_0 , of the suspension. Therefore, the suspension compressibility, β , in the barrel is also constant and $d\beta/dt=0$. Taking into account these conditions along with the limits, $\beta\Delta P \ll 1$ and $V_{b0} \gg Q_{piston}t$, both verified in experiments, equation (A.5) takes the final form of Eq. (20).

References

- Bandyopadhyay, R. and A. K. Sood, "Chaotic dynamics in shear-thickening surfactant solutions," *Europhys. Lett.* **56**, 447–453 (2001).
- Bashkirtseva, I. A., A. Yu. Zubarev, L. Yu. Iskakova, and L. B. Ryashko, "On rheophysics of high-concentrated suspensions," *Colloid Journal* **71**, 446–454 (2009).
- Bashkirtseva, I. A., A. Yu. Zubarev, L. Yu. Iskakova, and L. B. Ryashko, "On the Theory of Oscillating Flows in Complex Liquids," *Colloid Journal* **72** 153–157 (2010).
- Bonnecaze, R. T., and J. F. Brady, "Dynamic simulation of an electrorheological fluid," *J. Chem. Phys.* **96**, 2183–2202 (1992).
- Britton, M. M., R. W. Mair, R. K. Lambert, and P. T. Callaghan, "Transition to shear banding in pipe and Couette flow of wormlike micellar solutions," *J. Rheol.* **43**, 897 (1999).
- Bruschke, M. V., and S. G. Advani, "Flow of generalized Newtonian fluids across a periodic array of cylinder," *J. Rheol.* **37**, 479–498 (1993).
- Chin, B. D., J. H. Park, M. H. Kwon, and O. Ok. Park, "Rheological properties and dispersion stability of magnetorheological (MR) suspensions," *Rheol. Acta* **40**, 211–219 (2001).
- Coussot, P., J. S. Raynaud, F. Bertrand, P. Moucheron, J.P. Guilbaud, H.T. Huynh, S. Jarny, and D. Lesueur, "Coexistence of liquid and solid phases in flowing soft-glassy materials," *Phys. Rev. Lett.* **88**, 218301 (2002).
- Denn, M. M., "Extrusion instabilities and wall slip," *Annu. Rev. Fluid Mech.* **33**, 265–287 (2001).
- Gavin, H. P., "Annular Poiseuille flow of electrorheological and magnetorheological materials," *J.Rheol.* **45**, 983–994 (2001).
- Georgiou, G. C., "The time-dependent, compressible Poiseuille and extrusion-swell flows of a Carreau fluid with slip at wall," *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* **109**, 93–114 (2003).

- Georgiou, G.C., and M.J. Crochet, ‘Compressible viscous flow in slits with slip at the wall,” *J.Rheol.* **38**, 639-654 (1994).
- Goddard, J.D., “Material instability in complex fluids,” *Ann. Rev. Fluid Mech.* **35**, 113–133 (2003).
- Grasselli, Y., G. Bossis, and E. Lemaire, “Structure induced in suspensions by a magnetic field,” *J. Phys. II* **4**, 253–263 (1994).
- Hatzikiriakos, S. G., and J. M. Dealy, “Role of slip and fracture in the oscillating flow of HDPE in a capillary,” *J. Rheol.* **36**, 845–884 (1992).
- Isa, L., R. Besseling, and W. C. K. Poon, “Shear Zones and Wall Slip in the Capillary Flow of Concentrated Colloidal Suspensions,” *Phys. Rev. Lett.* **98**, 198305 (2007).
- Jiang, J., Yu Tian, and Y. Meng, “Stick-slip motion of MR fluids during shearing,” in *Abstracts of the 13th International Conference on Electrorheological Fluids and Magnetorheological Suspensions*, ed. I. Unal (2012), pp. 138-139.
- Jiles, D., *Introduction to Magnetism and Magnetic Materials* (Chapman and Hill, London, 1991).
- Kalika, D.S., and M.M. Denn, “Wall slip and extrudate distortion in linear low density polyethylene,” *J. Rheol.* **31**, 815-834 (1987).
- Kiyama, R., H. Teranishi, and K. Inoue, “The compressibility measurements on liquids,” *The Review of Physical Chemistry of Japan*, **23**, 20-29 (1953).
- Klingenberg, D. J., F. Vanswol, and C. F. Zukoski, “The small shear rate response of electrorheological suspensions .1. Simulation in the point-dipole limit,” *J. Chem. Phys.* **94**, 6160-6169 (1991).
- Kuzhir, P., G. Bossis, V. Bashtovoi, and L. Vekas, “Capillary flow of a suspension of non-magnetic particles in a ferrofluid under highly non-uniform magnetic field,” *Int. J. Multiphase Flow.* **31**, 201-221 (2005).
- Kuzhir, P., G. Bossis, V. Bashtovoi, and O.Volkova, “Effect of the orientation of the magnetic field on the flow of a magnetorheological fluid. II. Cylindrical channel,” *J.Rheol.* **47**, 1385-1398 (2003).
- Landau, L. D., and E. M. Lifshitz, *Electrodynamics of Continuous Media* (Pergamon, New York, 1984).
- Larson, R. G., *The Structure and Rheology of Complex Fluids* (Oxford University Press, New York, 1999).

- López-López, M. T., P. Kuzhir, J. Caballero-Hernández, J. D. G. Durán, F. González-Caballero, and G. Bossis, “Stick-slip instabilities in the shear flow of magnetorheological suspensions” *J. Rheol.* accepted (2013).
- López-López, M. T., P. Kuzhir, J. Caballero-Hernández, L. Rodríguez-Arco, J. D. G. Durán, and G. Bossis, “Yield stress in magnetorheological suspensions near the limit of maximum-packing fraction,” *J. Rheol.* **56**, 1209-1224 (2012).
- López-López, M. T., P. Kuzhir, P. Mingalev, and G. Bossis, “Preparation of well dispersed magnetorheological fluids and effect of dispersion on their magnetorheological properties,” *Rheol. Acta*, **47** 787-796 (2008).
- Morris, J. F., and F. Boulay, “Curvilinear flows of noncolloidal suspensions: The role of normal stresses,” *J. Rheol.* **43**, 1213-1237 (1999).
- Nott, P. R., and J. F. Brady, “Pressure-driven flow of suspensions: simulation and theory,” *J. Fluid Mech.* **275**, 157-199 (1994).
- Ovarlez, G., S. Rodts, X. Chateau, and P. Coussot, “Phenomenology and physical origin of shear localization and shear banding in complex fluids,” *Rheol. Acta* **48**, 831-844 (2009).
- Pappas, Y., and D. J. Klingenberg, “Simulations of magnetorheological suspensions in Poiseuille flow,” *Rheol. Acta* **45**, 621-629 (2006).
- Picard, G., A. Ajdari, L. Bocquet, and F. Lequeux, “Simple model for heterogeneous flows of yield stress fluids,” *Phys. Rev. E* **66**, 051501 (2002).
- Quemada, D., “Unstable flows of concentrated suspensions,” *Lect. Notes Phys.* **164**, 210-247 (1982).
- Rosensweig, R., *Ferrohydrodynamics* (Cambridge University Press, Cambridge, 1985).
- Schall, P., and M. van Hecke, “Shear Bands in Matter with Granularity,” *Ann. Rev. Fluid Mech.* **42**, 67-88 (2010).
- Shulman, Z. P., and W. I. Kordonsky, “Magnetorheological effect,” *Nauka i Tehnika*, Minsk (in Russian) (1982).
- Tang, H. S., and D. M. Kalyon, “Unsteady circular tube flow of compressible polymeric liquids subject to pressure-dependent wall slip,” *J. Rheol.* **52**, 507-525 (2008).
- Tao, R., and J.M. Sun, “Three-dimensional structure of induced electrorheological solid,” *Phys. Rev. Lett.* **67**, 398-401 (1991).
- Tao, R., and Qi Jiang, “Structural transformations of an electrorheological and magnetorheological fluid,” *Phys. Rev. E* **57**, 5761-5765 (1998).

- Tian, Y., M. Zhang, J. Jiang, N. Pesika, H. Zeng, J. Israelachvili, Y. Meng, and Sh. Wen, "Reversible shear thickening at low shear rates of electrorheological fluids under electric fields," *Phys. Rev. E* **83**, 011401 (2011).
- Tian, Y., J. Jiang, Y. Meng, and Sh. Wen, "A shear thickening phenomenon in magnetic field controlled-dipolar suspensions," *Appl. Phys. Lett.* **97**, 151904 (2010).
- Vinogradov, G. V., and A. Ya. Malkin, "Comparative description of the peculiarities of deformation of polymer and plastic disperse systems," *Rheol. Acta* **5**, 188-193 (1966).
- Volkova, O., "Study of rheology of suspensions of magnetic particles," Ph.D. Thesis, Université de Nice-Sophia Antipolis (1998).
- Whiteley, J.L., "Study of Magneto-rheological Fluid Flow in Microchannels," ProQuest Information and Learning Company, Ann Arbor (2007).
- Woestman, J. T., "Stick-slip response in electrorheological fluids," *Phys. Rev. E* **47**, 2942–2945 (1993).
- Wunenburger, A. S., A. Colin, J. Leng, A. Arnéodo, and D. Roux, "Oscillating Viscosity in a Lyotropic Lamellar Phase under Shear Flow," *Phys. Rev. Lett.* **86**, 1374-1377 (2001).
- Yerushalmi, J., S. Katz, and R. Shinnar, "The stability of steady shear flows of some viscoelastic fluids," *Chem. Eng. Sci.* **25**, 1891–1902 (1970).

ANNEXE C: Article “Behavior of nanoparticle clouds around a magnetized microsphere under magnetic and flow fields”

par Magnet C., P. Kuzhir, G. Bossis, A. Meunier, S. Nave, A. Zubarev, C. Lomenech and V. Bashtovoi,

publié dans Phys. Rev. E **89**, 032310 (2014).

Behavior of nanoparticle clouds around a magnetized microsphere under magnetic and flow fields

C. Magnet¹, P. Kuzhir¹, G. Bossis¹, A. Meunier¹, S. Nave¹, A. Zubarev², C. Lomenech³ and V. Bashtovoi⁴

¹University of Nice-Sophia Antipolis, CNRS, Laboratory of Condensed Matter Physics, UMR 7336, 28 avenue Joseph Vallot, 06100, Nice, France

²Department of Mathematical Physics, Ural Federal University, 51, Prospekt Lenina, Ekaterinburg 620083 Russia

³University of Nice-Sophia Antipolis, Laboratory ECOMERS (Ecosystèmes Côtiers Marins et Réponses aux Stress), EA 4228, 28 avenue Valrose, 06108 Nice Cedex 2, France.

⁴UNESCO Chair “Energy Conservation and Renewable Energies”, Belarusian National Technical University, 65, Prospekt Nezavisimosti, 220013 Minsk, Belarus

Abstract

When a micron-sized magnetizable particle is introduced into a suspension of nanosized magnetic particles, the nanoparticles accumulate around the microparticle and form thick anisotropic clouds extended in the direction of the applied magnetic field. This phenomenon promotes colloidal stabilization of bimodal magnetic suspensions and allows efficient magnetic separation of nanoparticles used in bioanalysis and water purification. In the present work, size and shape of nanoparticle clouds under the simultaneous action of an external uniform magnetic field and the flow have been studied in details. In experiments, dilute suspension of iron oxide nanoclusters (of a mean diameter of 60 nm) was pushed through a thin slit channel with the nickel microspheres (of a mean diameter of 50 μ m) attached to the channel wall. The behavior of nanocluster clouds was observed in the steady state using an optical microscope. In the presence of strong enough flow, the size of the clouds monotonically decreases with increasing flow speed in both longitudinal and transverse magnetic fields. This is qualitatively explained by enhancement of hydrodynamic forces washing the nanoclusters away from the clouds. In the longitudinal field, the flow induces asymmetry of the front and the back clouds. To explain the flow and the field effects on the clouds, we have developed a simple model based on the balance of the stresses and particle fluxes on the cloud surface. This model, applied to the case of the magnetic field parallel to the flow, captures reasonably well the flow effect on the size and shape of the cloud and reveals that the only dimensionless parameter governing the cloud size is the ratio of hydrodynamic-to-magnetic forces – the Mason number. At strong magnetic interactions considered in the present work (dipolar coupling parameter $\alpha \geq 2$), the Brownian motion seems not to affect the cloud behavior.

I. Introduction

Colloidal mixture of bimodal charged particles may exhibit a haloing phenomenon characterized by formation of thin clouds of small nanoparticles accumulated around bigger micron-sized particles. This phenomenon is attributed to the interplay between electrostatic

and van der Waals interactions between the particles and ensures colloidal stability of the suspension [1-4]. However, in such systems, the cloud thickness is only a few nanometers [5], that allows maintaining a good dispersion state of the suspension only within a narrow range of concentrations of both species.

Much thicker clouds appear in magnetic bimodal suspensions. An external magnetic field magnetizes large micron-sized particles, which attract small superparamagnetic nanoparticles, and the latter form thick anisotropic clouds extended at a distance of a few microparticle diameters in the direction of the applied field. At strong enough magnetic interactions, the ensemble of nanoparticles may undergo a gas-liquid or gas-solid phase transition and condense into highly concentrated domains (clouds) adhered to the microparticle surface [6-7]. Such a phase transition has been proved to enhance significantly the capture efficiency of nanoparticles by magnetic microparticles. On the other hand, the nanoparticle clouds may completely screen dipole-dipole attraction between two micron-sized particles (with dipole moments oriented along the line connecting their centers) and even result in their effective repulsion. This effect has been explained by the interplay between local field modification due to the cloud formation around a pair of microparticles and the osmotic pressure induced by the nanoparticles [8].

Such a field-induced haloing accompanied with a condensation phase transition has at least two potential applications. First, it significantly improves colloidal stability of magnetorheological fluids based on bimodal magnetic particles [9]. Second, in the domain of magnetic filtration, it is expected to broaden the size range of captured particles from micron-sized particles to nanoparticles. This could be an important breakthrough for biotechnology and magnetically assisted water purification [10-12]. Both applications require detailed study of the behavior of nanoparticle clouds around a magnetized microsphere both under flow and in the presence of a magnetic field.

Up to now, theoretical investigations of the magnetic particle capture have been principally motivated by the development of magnetic separation technology. Usually accumulation of magnetic particles around a single magnetized wire or an ordered array of wires was considered. Capture cross-section along with the size and shape of magnetic particle deposits around a magnetized collector were determined. Two distinct approaches were used depending on the size of magnetic particles, or rather on the Péclet number (defined as a ratio of the hydrodynamic – to Brownian forces). For large enough non Brownian particles at large Péclet numbers, the mechanistic approach was employed on the basis of the balance of forces and torques acting on the particles. The capture cross-section was determined via the particle trajectory analysis while the size and the shape of the particle deposits were found from the mechanical equilibrium of the particles on the deposit surface, helpful reviews being given by Gerber and Birss [13], Svoboda [14]. For smaller Brownian particles at low-to-intermediate Péclet numbers, statistical approach was used on the basis of either the convection-diffusion equation or the Langevin equation of particle motion. The former equation gave concentration profiles of the magnetic particles [15-17]. The latter equation was integrated at fixed small time steps to obtain stochastic particle trajectories [18]. Both methods allowed calculation of the capture cross-section as function of the suspension

speed and magnetic field strength. However, the steady-state size and shape of the nanoparticle clouds were only found in the limits of flow-dominated (infinite Péclet number) and diffusion-dominated (zero Péclet number) regimes [13, 19-21]. Recently, a quite rigorous approach has been proposed by Chen et al. [22] who have considered the dynamic growth of the nanoparticle clouds as a moving boundary problem, with the field and the flow fields computed numerically. However, this model as well as most existing theories, did not take into account interactions between magnetic nanoparticles that might lead to underestimation of the capture efficiency and even to unphysical results like particle concentrations above the limit of the maximum packing fraction. A few attempts [19, 23, 24] to account for interparticle interactions in the problem of magnetic separation were restricted to non-Brownian particles and did not predict condensation phase transition, which is often observed in magnetic colloids [25-29].

Experimental investigations of the magnetic separation were mostly focused on visualization of the particle trajectories around a magnetized collector, see review by Gerber and Birss [13]. On the other hand, the size and morphology of particle deposits (or clouds) were scarcely studied. Some results were briefly reported for the limits of diffusion-dominated and flow dominated regimes, for which condensation phase transitions were not observed [15, 30, 31]. Furthermore, the studies of particle deposits were restricted to some limited set of experimental parameters and general relationships in terms of dimensionless numbers were not established. Recently, Ivanov and Pshenichnikov [32] have studied a rapid dynamics of accumulation of ferrofluid nanoparticles around a magnetized collector. The authors claim that the nanoparticles undergo the condensation phase transition around a collector and demonstrate a strong recirculation flows induced by the nanoparticle migration towards the collector. However these studies have been carried out in the absence of the external flow, so the flow effect on the behavior of the condensed magnetic phase is still unknown.

In view of the lack of information on this topic and its practical and fundamental interest, we have performed a detailed experimental study of the steady-state behavior of nanoparticle clouds accumulated on the single spherical microspheres in the presence of an external flow and an external magnetic field either aligned or transverse to the flow. To this purpose, we pushed a dilute suspension of magnetic nanoclusters through a microfluidic slit channel, and visualized nanocluster condensation and formation of dense solid-like clouds around a microsphere rigidly attached to one of the channel walls. Experiments have been done in a wide range of suspension velocities. The cloud size and shape have been analyzed as function of the Mason number defined as a ratio of hydrodynamic-to-magnetic forces. For a better understanding of the Mason number effect on the steady-state cloud behavior, we have developed a theoretical model based on the stress balance and particle flux balance on the cloud surface. In the limit of small filtration speeds, phase equilibrium between a solid-like particle cloud and a surrounding medium has been assumed and the nanoparticle concentration inside the clouds has been estimated from the condition of homogeneity of the chemical potential of nanoparticles.

The present article is organized as follows. In the next section II, we present experimental techniques. An overview of visualization results is presented in section III. The size and shape of nanoparticle clouds is analyzed in Section IV in comparison with theoretical estimations. Finally the conclusions and perspectives are outlined in Section V.

II. Experimental

The experimental cell used for visualization of nanoparticle clouds around a magnetized microsphere is shown in Fig. 1. A dilute aqueous suspension of iron oxide nanoparticles (at volume fraction equal to 0.32%) was pushed through a slit channel by a syringe pump (KD Scientific KDS 100 Series) at imposed flow rates varying from $Q=7\cdot 10^{-3}$ to 0.14 mL/min. This flow rate corresponds to the flow speeds, $v_0 = Q/S$, varying in the range $1.67\cdot 10^{-4} \leq v_0 \leq 1.79\cdot 10^{-3}$ m/s, with S being the cross-section area of the channel. These speeds correspond to the Reynolds number $Re \ll 1$ at the microsphere scale that implies a laminar flow in this scale.

The flow channel was fabricated by squeezing of a silicon joint (GEB Silicone) between a flat Plexiglas substrate and a microscopic glass plate. Before manufacturing of the channel, spherical nickel microparticles (Alfa Aesar, 300 mesh, 99.8%, sieved to obtain the size ranging from 40 to 50 μm) were attached to the glass plate by heating at 700°C in an oven during two hours. Such a treatment did not cause a significant immersion of the microparticles into the glass plate but ensured a strong enough adhesion so that the particles did not move under suspension flux. The channel dimensions in the direction of the flow (length), fluid vorticity (width) and velocity gradient (height) were 60mm x 10mm x 70 ± 5 μm , respectively. The channel height was measured by an optical microscope and its constancy along the channel walls was approximately adjusted by screws squeezing the glass plate to the Plexiglas substrate through the silicon joint. The flow channel was placed in the transmitted light microscope (Carl Zeiss Photomicroscope III) equipped with a camera PixelInk PL-B742U having a complementary metal oxide semiconductor (CMOS) color image sensor. A 20-fold objective (Olympus IC 20) was used for observations. A stationary magnetic field of an intensity $H_0=12$ kA/m was applied by a pair of Helmholtz coils placed around a microscope and bearing iron yokes, as shown in Fig.1. Measurements showed that the magnetic field was homogeneous within a few percent tolerance in the location of the flow channel. The flow channel was put either along or perpendicularly to the coil axis, so, the magnetic field was either parallel to the flow (longitudinal field) or perpendicular to the flow and parallel to the fluid vorticity (transverse field).

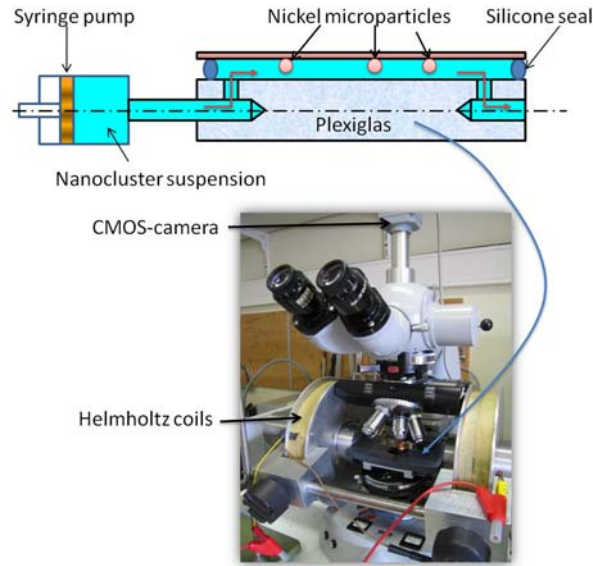


Fig.1. (Color online) Sketch of the experimental setup

The following experimental protocol was adapted. Firstly, the suspension of magnetic nanoparticles was introduced into the syringe pump, which was then connected to the flow channel. The latter was filled with the suspension by pushing the syringe at a speed small enough to avoid entrapment of air bubbles. Once the channel was placed in the microscope, an external magnetic field of a chosen intensity was applied and the system was left at rest for ten minutes. During this time, some magnetic nanoparticles were attracted to nickel microparticles and formed clouds extended along the magnetic field direction. Then, the syringe pump was switched on and the suspension was pushed through the channel at a constant imposed flow rate during two hours. During this time, snapshots of the microparticle with nanoparticle clouds accumulated around were taken with a one minute interval, and three videos of a few-minute duration were recorded in the beginning, in the middle and at the end of the observation process. After the flow onset, we observed a rapid partial destruction of the clouds under hydrodynamic forces followed by their reconstruction on a time scale of about one hour. After this time, a quasi-steady state regime was achieved so that the cloud size, shape and morphology did not evolve significantly. At the end of the observation period, the field was switched off, the flow was stopped, the syringe pump was filled with a new portion of the magnetic suspension, and the experience was repeated at another flow rate. To check the reproducibility, all the measurements were conducted two times for the same set of experimental parameters. The steady-state shape of the clouds (at an elapsed time equal to two hours from the flow onset) was analyzed and quantified using ImageJ software. We also checked an eventual difference between the cases when the magnetic field was applied before and after the flow onset. The steady-state size and shape of the clouds were not affected by the sequence of field / flow switching on.

Aqueous solutions of iron oxide nanoparticles (ferrofluids) were synthesized by a coprecipitation of ferrous and ferric salts in an alkali medium and subsequently stabilized by an appropriate amount of oleic acid and sodium oleate using the method described in details by Wooding et al. [33] and Bica et al. [34]. Magnetic nanoparticles were characterized by the

transmission electron microscopy (TEM), dynamic light scattering (DLS), ζ -potential measurements and vibrating sample magnetometry (VSM). The characterization results are described in details in [7]. Briefly, TEM pictures and DLS measurements reveal that the iron oxide nanoparticles (of a volume mean diameter of 13 nm) were gathered into irregularly shaped nanoclusters of a mean sphericity close to the unity and of a volume mean diameter equal to 62 nm. Aggregation of nanoparticles occurred during the synthesis likely because of an uncontrolled kinetics of the second surfactant layer adsorption. The first surfactant layer (oleic acid deprotonated in alkali medium) was chemically adsorbed by its COO^- group on the external surface of iron oxide nanoclusters, and the second layer (sodium oleate) was physically adsorbed onto the first one such that its polar COO^- groups pointed outside the nanocluster towards the aqueous solvent. Such a steric double layer, bearing a quite strong negative charge (ζ -potential about -60 mV at a pH=8-9 and ionic strength ranging from 4 to 7 mM), ensured a rather good colloidal stability of synthesized ferrofluids: nanoclusters did not sediment during at least half a year. However, their relatively big size allowed a significant amplification of magnetic interactions and improved substantially their capture efficiency, as compared to single nanoparticles. The initial aqueous suspension contained 4.2 %vol. of nanoclusters and was diluted by a distilled water (milli-Q, 18.2 M Ω ·cm) in order to obtain dilute suspensions of the solid phase volume fraction $\phi_0=0.32$ %vol.

Since the nanocluster behavior is principally governed by magnetic interactions, their magnetization properties are of particular importance. They are inspected in more details in Fig 2 where we plot the magnetization curve of the dry powder of iron oxide nanoclusters. This curve has a shape reminiscent for Langevin magnetization law. Saturation magnetization and initial magnetic susceptibility (slope at the origin) are found to be equal to $M_s=290\pm10$ kA/m and $\chi_i=9.0\pm0.5$. The latter value allows us to estimate the initial magnetic permeability of the individual nanoclusters, $\mu_n\approx30$ – the value given by the model of multipole interactions between nanoclusters [see Section IV-A, Eq. (4)]. As inferred from the inset of Fig. 2, the magnetization curve of the iron oxide powder is nearly linear in the range of the magnetic field intensities $H_0=0$ -12 kA/m, used in our experiments. This allows us to suppose that, within the experimental field range, nanocluster magnetic permeability is independent of the applied magnetic field and equal to $\mu_n\approx30$.

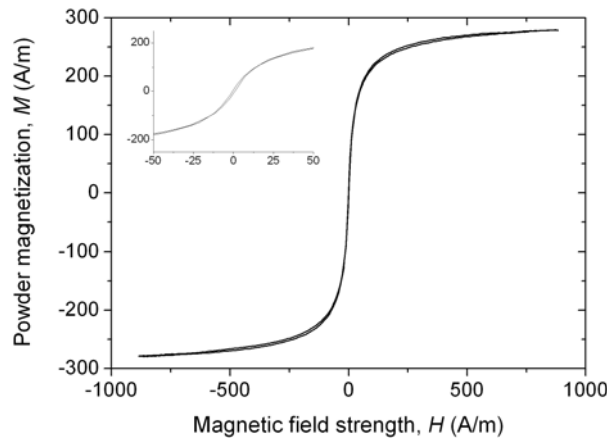


Fig.2. Magnetization curve of the dry powder of iron oxide nanoclusters

We have also checked by magnetization measurements that nickel microparticles preserved their strong magnetic properties after having been heated in the oven following the protocol similar to the one used for their adhesion on the glass plate. The initial magnetic permeability and saturation magnetization of thermally treated nickel particles is estimated to be equal to $\mu_m \sim 10^2$ and $M_{s,m} \approx 450$ kA/m, respectively.

III. Overview of observation results

A sequence of pictures of the nanocluster clouds accumulated around a nickel microparticle in the presence of a magnetic field (of an intensity $H_0 = 12$ kA/m) longitudinal to the flow is shown in Fig. 3 for the suspension of the solid phase volume fraction $\phi_0 = 3.2 \cdot 10^{-3}$ for different suspension flow rates Q , corresponding to the superficial velocities $v_0 = Q/S$ ranging from 0 to $1.79 \cdot 10^{-3}$ m/s, with S being the flow channel cross-section. As a reference, a bare nickel microparticle in the absence of a magnetic field is shown in Fig. 3a. A picture of the microparticle bearing two nanocluster clouds in the presence of the external field but in the absence of flow is shown in Fig. 3b. The applied magnetic field magnetizes the microparticle, and the latter attracts the iron oxide nanoclusters. We were unable to see single nanoclusters because of the optical resolution limit, but observed a change of the suspension optical contrast in the vicinity of the nickel microparticle because of the redistribution of nanocluster concentration. In more details, the nanoclusters accumulate near magnetic poles of the nickel microparticle and are repelled from the equatorial circumference of the microparticle. Such anisotropy of the nanocluster clouds in the absence of flow have been recently observed by Magnet et al. [7] and explained by anisotropy of magnetic interactions favoring attraction within the region where the local magnetic field H is higher than the external field H_0 and repulsion within the region where $H < H_0$.

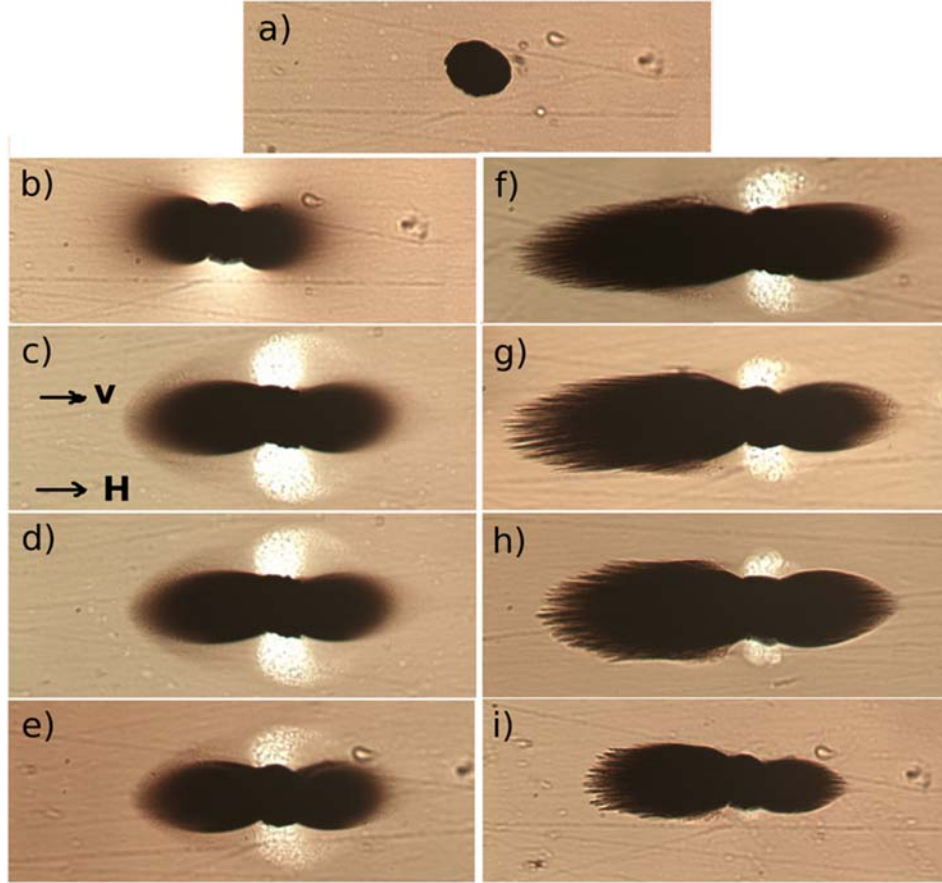


Fig.3. (Color online) Visualization of nanocluster clouds around a nickel microparticle in the longitudinal magnetic field, $H_0=12$ kA/m at the volume fraction of solids in the suspension equal to $\phi_0=0.32\%$. Snapshot (a) shows a bare microparticle. Snapshot (b) illustrates nanocluster clouds formed in the absence of flow, but in the presence of an external horizontal magnetic field at the elapsed time equal to ten minutes after the field application. Snapshots (c)-(i) show the nanocluster clouds in the presence a magnetic field and in the presence of the flow oriented from the left to the right of the figure, parallel to the magnetic field direction. These snapshots were taken two hours after the moment of the flow onset. The superficial velocity, v_0 , of the flow is equal to $1.67 \cdot 10^{-4}$ m/s (c), $2.38 \cdot 10^{-4}$ m/s (d), $3.10 \cdot 10^{-4}$ m/s (e), $4.05 \cdot 10^{-4}$ m/s (f), $5.95 \cdot 10^{-4}$ m/s (g), $1.19 \cdot 10^{-3}$ m/s (h) and $1.79 \cdot 10^{-3}$ m/s (i).

Figures 3 c-i show the cloud shape under flow, two hours after the flow onset, when the steady state regime was achieved. The flow is from the left to the right of the pictures in the same direction as the external magnetic field. We see that the flow induces an asymmetry of the clouds. The front cloud (facing toward the arriving suspension flux) appears to be somewhat larger than the back cloud (situating behind the nickel microparticle) and this difference depends on the suspension velocity. First, at low speeds, $v_0 \leq 3.10 \cdot 10^{-4}$ m/s, the cloud size seems to be almost constant, then it exhibits a step-wise increases at $v_0 = 4.05 \cdot 10^{-4}$ m/s followed by a regular monotonic decrease at higher speeds. A relatively small cloud size at small speeds could be explained as follows. The external magnetic field induces a phase separation in the bulk of the magnetic suspension independently of the presence of nickel microparticles. This phase separation is manifested through the formation of the rod-like aggregates composed of magnetic nanoclusters. The aggregates grow rather quickly thanks to shear-induced collisions and quite strong magnetic interactions between nanoclusters. So, they become visible in optical microscope a few minutes after the field application. On the

other hand, they are subjected to gravitational sedimentation because of the density difference with the aqueous solvent. At low suspension speeds their travel time from the channel inlet to the nickel microparticle appears to be larger than the time required for their settling across the channel thickness $h \approx 70 \text{ } \mu\text{m}$. Because of friction with the channel bottom, the aggregates cannot move once they have been settled. Therefore, the clouds are principally built by the aggregates formed in the vicinity of the microparticle a few moments after the flow onset. At higher speeds, the settling time is longer than the travel time, and the aggregates continuously arrive to the microparticle and form relatively large clouds. Their size and shape achieve steady-state at much longer elapsed times (about one hour) and are defined by the interplay between magnetic and hydrodynamic interactions and, eventually, Brownian motion of nanoclusters, as will be shown in Section IV. With increasing velocity (Figs. 3f-i), hydrodynamic forces become more important, so that a stronger magnetic field is needed to maintain the nanoclusters on the cloud surface. Therefore the part of the cloud situating far from the microparticle is washed away and the cloud surface becomes closer to the microparticle where the magnetic field is high enough to maintain the nanoclusters.

At all suspension velocities, including zero, the nanoclouds are completely opaque. This does not allow us to estimate the nanocluster concentration inside the clouds by the measurements of the transmitted light intensity. Theoretical analysis [7] (see also Section IVA) shows that this concentration is high enough, so that the nanoclusters likely undergo a condensation phase transition at the magnetic field, $H_0 = 12 \text{ kA/m}$, used in our experiments. They form solid-like clouds around a microparticle and a dilute fluid-like phase around the clouds. A diffuse border of the clouds at zero and small speeds, $v_0 < 3.10 \cdot 10^{-4} \text{ m/s}$ [Figs. 3b-e], could be attributed to the polydispersity of the nanocluster suspension. Larger nanoclusters possess a higher magnetic energy and are accumulated in the vicinity of the microparticle forming a dense solid-like phase, while smaller nanoclusters form a diffuse layer around the solid region.

At higher speeds, $v_0 > 4.05 \cdot 10^{-4} \text{ m/s}$, the diffuse layer seems to disappear and a smooth shape of the cloud is replaced by a sharp pattern with conical spikes on its surface [Figs. 3f-i]. Similar spikes have been observed in the vicinity of the magnetic poles of concentrated ferrofluid micro-droplets formed in the bulk ferrofluid because of the phase separation [35, 36]. Such a surface instability has been explained in terms of the surface energy anisotropy that favors some surface directions over others. Simulations, assuming arrangement of magnetic particles in body-centered-tetragonal (BCT) lattice, have revealed negative surface energies when the angle, δ , between the surface and the field direction becomes larger than 31° [37]. The flat surfaces with $\delta > 31^\circ$ are therefore absolutely unstable, while appearance of spikes with apex angles, $\delta < 31^\circ$ is energetically favorable. More recently, Cebers [38] has carried out rigorous numerical simulations of the kinetics of the magnetic colloid phase transition and found a multi-spike shape of the droplets of the concentrated colloid phase attributing it to the surface tension anisotropy.

Formation of spikes is expected at any applied magnetic field strong enough to induce a solid-fluid phase separation. However, in our case, it is not observed in the absence of flow, neither at low speeds [Figs. 3b-e], provided that the flow should not affect significantly the

balance of the surface stresses, according to the estimations presented in Section IV B. The absence of peaks is likely connected to the diffuse boundary layer, which probably destroys the source of the surface instability – the negative surface energy. On the contrary, disappearance of the diffuse layer at speeds $v_0 \geq 4.05 \cdot 10^{-4}$ m/s leads to a sharp interface of the clouds with an appropriate surface energy and may induce instabilities. Disappearance of this layer likely comes from hydrodynamic forces, which squeeze small nanoclusters to the solid-like phase of the clouds or wash them away from clouds. Finally note that the above considered surface instability appears in the case when the surface energy is principally governed by the magnetic interactions between the particles belonging to the surface layer – the case of the interface between two different phases of the same magnetic suspension. This instability should not be confused with the Rosensweig instability [39] of the interface between two distinct magnetic suspensions (ferrofluids) subjected to an orthogonal magnetic field and whose surface energy is governed by molecular interactions and considered to be field-independent.

A video of the flow around the microparticle with attached nanocluster clouds corresponding to the picture shown in Fig. 3i (at $H_0=12$ kA/m and $v_0=1.79 \cdot 10^{-3}$ m/s) is presented in Supplemental material [40]. As inferred from this video, the water flux arriving on the front cloud makes the spikes moving along the surface in the direction of the streamlines. The rear part of the back cloud has a tapered shape favorable to the flow. Such a shape likely induces only minor perturbations of the flow so that the spikes on the rear cloud seem to be quasi-immobile. We also observe some recirculation of nanocluster aggregates in the vicinity of the points where the cloud surface joins the microparticle. This recirculation is more pronounced on the lower side likely because of an imperfect alignment between the field and the flow.

Another point revealed in visualization experiments is appearance of bright white regions near the equatorial circumference of the microparticle. These regions correspond to aggregates of micelles of non-adsorbed oleic acid. As already stated, strongly magnetic nanoclusters are expelled from the equatorial region while nonmagnetic oleic acid aggregates are forced to move there because of the volume conservation of the whole suspension. The quantity of the captured oleic acid decreases with increasing flow speed, because hydrodynamic forces become more important as compared to the effective attraction.

We should also mention that the accumulation of nanocluster clouds around a magnetized microparticle is completely reversible process: once the magnetic field is switched off, the cloud is completely dissolved by Brownian motion and by the water flux streaming the microparticle. Destruction of the clouds after switching off of the magnetic field, of an intensity $H_0=12$ kA/m, is demonstrated in the second video posted in Supplemental Material [41]. The reversibility of the cloud formation / dissociation could be explained by the absence of remnant magnetization of the nanoclusters [Fig. 2] and by a presumably low solid friction between the nanoclusters covered by a surfactant double layer.

A sequence of pictures showing a steady-state shape and size of nanocluster clouds in the presence of a magnetic field perpendicular to the flow is shown in Fig. 4 for $H_0=12$ kA/m,

the suspension volume fraction, $\phi_0=0.32\%$, and flow velocities ranging from $v_0=1.67\cdot 10^{-4}$ to $2.38\cdot 10^{-3}$ m/s. The shape of the clouds appears to be quite similar to the one in the longitudinal field. The clouds are extended along the applied magnetic field and conical spikes appear on their extremities because of the surface energy anisotropy. Both clouds attached to the microparticle have the same size and shape because of the symmetry of the streamlines with respect to the plain perpendicular to the applied magnetic field and passing through the microparticle center. The clouds seem however to be slightly asymmetric with respect to the microparticle axis aligned with the field. Such an asymmetry is caused by the hydrodynamic drag pushing the clouds in the direction of the flow. As inferred from Fig. 4, the cloud size decreases progressively with an increasing flow speed, v_0 , that is explained in terms of increasing hydrodynamic forces washing the nanoclusters away from the clouds.

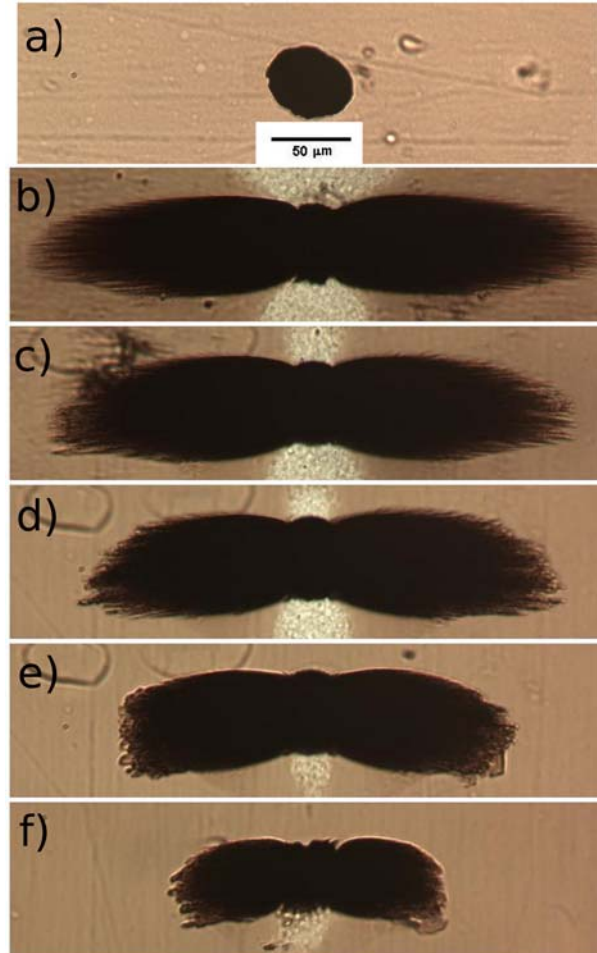


Fig.4. (Color online) Visualization of the nanocluster clouds in the transverse magnetic field $H_0=12$ kA/m at different flow speeds v_0 , equal to $1.67\cdot 10^{-4}$ m/s (b), $2.38\cdot 10^{-4}$ m/s (c), $5.95\cdot 10^{-4}$ m/s (d), $1.19\cdot 10^{-3}$ m/s (e) and $2.38\cdot 10^{-3}$ m/s. The snapshot (a) shows a bare nickel microparticle.

The mechanisms defining the cloud size and shape will be inspected in the next Section IV where experimental results will be compared with predictions of our model.

IV. Theory and discussion

The field-induced condensation phase transition is a distinguishing feature of our system having a strong impact on the nanocluster accumulation around a magnetized microparticle. Therefore, we begin with a thermodynamic description of this phase transition in the absence of flow (Sec. IV A). In the presence of flow, the cloud behavior, size and shape depend on Brownian motion, magnetic and hydrodynamic forces acting on nanoclusters. Simultaneous consideration of these three effects along with the condensation phase transition would substantially complicate the theoretical description. Fortunately, the thermodynamics governing the phase transition and the hydrodynamics defining the cloud size can be decoupled for relatively low suspension speeds, considered in our experiments. The validity of such decoupling is proved in Sec. IV B where we estimate the relative importance of hydrodynamic and magnetic forces, or rather their ratio, called Mason number. Based on this estimation, we calculate the cloud shape (Sec. IV C) and size (Sec. IV D) under the field and the flow in the steady-state regime. We consider the case of the field parallel to the flow. Finally, we compare the calculated cloud size to the one observed in experiments (Sec. IV E).

A. Phase transition

The appropriate parameter describing relative importance of magnetic interactions is the so-called dipolar coupling parameter. It is defined as the ratio of magnetic-to-thermal energy (kT) of the nanocluster, and scales as:

$$\alpha = \frac{\mu_0 \beta_n^2 H_0^2 V_n}{2kT}, \quad (1)$$

where $\mu_0=4\pi \cdot 10^{-7}$ H/m is the magnetic permeability of vacuum, V_n is the nanocluster volume, $\beta_n = (\mu_n - 1)/(\mu_n + 2)$ is the magnetic contract factor of the nanocluster and μ_n is the nanocluster magnetic permeability. The factor β_n^2 in the last equation comes from the energy of dipole-dipole interaction between magnetic nanoclusters proportional to the square of their magnetic moment.

The dipolar coupling parameter α is estimated to be of the order of 2 for the experimental value of the magnetic field intensity $H_0=12$ kA/m. However, such relatively modest value of this parameter appears to be sufficient to induce a phase separation in the suspension of magnetic nanoclusters of the magnetic permeability as high as $\mu_n \approx 30$. Since the magnetic field and the nanocluster concentration are not homogeneous around the microparticle, we should check the phase behavior of the ensemble of nanoclusters at different concentrations and applied magnetic fields. To this purpose, we shall construct a phase diagram, $\alpha - \Phi$, where different phases will be identified. A similar phase diagram has already been developed via Monte-Carlo simulations or analytical calculations for the magnetic particles exhibiting dipole-dipole interactions [42, 43]. In our case of magnetic nanoclusters with a strong magnetic permeability, $\mu_n \approx 30$, we should take into account short-range multipolar interactions, which are especially important at moderate-to-high

concentrations, since the dipolar interactions strongly underestimate the strength of the interactions between particles [44].

To proceed with, we assume that all the nanoclusters are identical and only two phases of the nanocluster ensemble may exist: a disordered fluid and an ordered solid having a face-centered cubic (FCC) structure. Even though the body-centered tetragonal (BCT) lattice has the least energy in the presence of reasonably high magnetic fields [45], our choice for the FCC lattice is motivated by the desire to capture the disorder-order phase transition at zero field keeping in mind that the energy of both structures differs insignificantly. Neglect of other possible ordered states should not cause substantial errors in determination of the nanocluster concentration profile around a magnetized microparticle. The equilibrium between the two considered phases is found by the equilibrium of nanocluster chemical potentials, ζ , and osmotic pressures, p , in each phase [46]:

$$\zeta(\Phi_s, \alpha) = \zeta(\Phi_f, \alpha) \quad (2a)$$

$$p(\Phi_s, \alpha) = p(\Phi_f, \alpha) \quad (2b)$$

where Φ is the nanocluster concentration in the suspension and the subscripts “s” and “f” stand for the solid and fluid phases, respectively. Taking into account the porous nature of the nanoclusters, their concentration is related to the “true” volume fraction of solids, ϕ , by the following relation: $\Phi = \phi / \Phi_n$, with $\Phi_n \sim 0.5$ being the internal volume fraction of the nanoclusters.

The chemical potential $\zeta(\Phi, \alpha)$ and the osmotic pressure $p(\Phi, \alpha)$, both contain the contributions coming from magnetic interactions (considered in details in [7]) and hard-sphere repulsion. The appropriate expressions for the later interaction have been developed by Zubarev and Iskakova [47] on the basis of osmotic compressibility calculations carried out by Carnahan and Starling [48] and Hall [49] for semi-dilute and concentrated hard-sphere suspensions. Assuming that the steric interactions between our nanoclusters respect the Carnahan-Starling law in the fluid phase and the Hall law in the solid phase, we arrive to the following expressions for quantities ζ and p in both phases:

$$\zeta(\Phi_f, \alpha) = (\zeta_{hard-sphere})_f + (\zeta_{magn})_f = kT \left(\ln \Phi_f + \Phi_f \frac{8 - 9\Phi_f + 3\Phi_f^2}{(1 - \Phi_f)^3} \right) - kT \frac{\alpha}{\beta_n^2} \frac{\partial \mu}{\partial \Phi_f} \quad (3a)$$

$$p(\Phi_f, \alpha) = (p_{hard-sphere})_f + (p_{magn})_f = \frac{kT}{V_n} \Phi_f \frac{1 + \Phi_f + \Phi_f^2 + \Phi_f^3}{(1 - \Phi_f)^3} - \frac{kT}{V_n} \frac{\alpha}{\beta_n^2} \left(\Phi_f \frac{\partial \mu}{\partial \Phi_f} - \mu + 1 \right) \quad (3b)$$

$$\zeta(\Phi_s, \alpha) = (\zeta_{hard-sphere})_s + (\zeta_{magn})_s = kT \left(\frac{A}{\Phi_m} \ln \frac{\Phi_s}{\Phi_m - \Phi_s} + \frac{A}{\Phi_m - \Phi_s} + C \right) - kT \frac{\alpha}{\beta_n^2} \frac{\partial \mu}{\partial \Phi_s} \quad (3c)$$

$$p(\Phi_s, \alpha) = (p_{hard-sphere})_s + (p_{magn})_s = \frac{kT}{V_n} \Phi_s \frac{A}{\Phi_m - \Phi_s} - \frac{kT}{V_n} \frac{\alpha}{\beta_n^2} \left(\Phi_s \frac{\partial \mu}{\partial \Phi_s} - \mu + 1 \right) \quad (3d)$$

where $\Phi_m = \pi/(3\sqrt{2}) \approx 0.74$ is the maximum packing fraction of the FCC structure, $A \approx 2.2$ and $C \approx 1.255$ are the constants ensuring order-disorder phase transition at zero field in the concentration range $0.495 < \Phi < 0.545$ [50]. The magnetic permeability of the nanocluster suspension, μ , intervening into the last equations is found assuming multipolar interactions between magnetic nanoclusters arranged in the FCC lattice. The interparticle distance in the three directions of the lattice is imposed by the suspension volume fraction. Performing numerical simulations using the numerical code developed by Clercx and Bossis [44], we obtain the following interpolating function for the magnetic permeability as function of the nanocluster concentration, Φ , and nanocluster magnetic permeability, μ_n :

$$\mu(\Phi, \mu_n) = (\mu_{MG})^{\exp[(c_1 \log^2 \mu_n + c_2 \log \mu_n) \Phi^6]} \quad (4)$$

where $\mu_{MG} = (1 + 2\beta_n \Phi)/(1 - \beta_n \Phi)$ is the dilute-limit expression of the suspension magnetic permeability given by the Maxwell-Garnett mean field approach [51], $c_1 \approx 0.408$ and $c_2 \approx 0.12$ are numerical constants.

The magnetic permeability of the nanoclusters, μ_n , can be found from the experimental magnetization curve of the dry powder of nanoclusters [Fig.2]. The slope at the origin of this curve gives the initial magnetic susceptibility of the powder, $\chi_p \approx 9$, which corresponds to the magnetic permeability $\mu_p = \chi_p + 1 \approx 10$. Assuming that the concentration dependency of the powder magnetic permeability is similar to that of the liquid suspension, i.e. defined by Eq.(4), we solve this equation with respect to μ_n having replaced $\mu(\Phi, \mu_n)$ by $\mu_p \approx 10$ and Φ by $\Phi_m \approx 0.74$. In this way, we obtain an estimation for the nanocluster magnetic permeability, $\mu_n \approx 30$, at relatively low magnetic fields, $H \leq 12$ kA/m, considered in the present work.

Having defined all the terms intervening into Eqs. (2a), (2b), we obtain a system of two transcendental equations, which is solved with respect to Φ_s and Φ_f for given values of the dipolar coupling parameter α . So obtained functions, $\Phi_s(\alpha)$ and $\Phi_f(\alpha)$ correspond to the binodal curves of the α - Φ diagram plotted in Fig. 5. These two curves separate the phase diagram into the three regions, as follows: the disordered fluid situating below the left binodal curve; the FCC-solid situating below the right binodal curve and the fluid-solid mixture occupying the space between the two binodals. As expected, at zero applied field ($\alpha=0$) we recover the order-disorder transition in the well known concentration range, $0.495 < \Phi < 0.545$ [50]. At the field parameter $\alpha > 2$, the solid phase exist only in a narrow range of concentrations, whose values are very close to the maximum packing fraction of the FCC lattice, $\Phi_m \approx 0.74$, at least in thermodynamic equilibrium, i.e. in the absence of flow and at a long elapsed time after the moment of the field application.

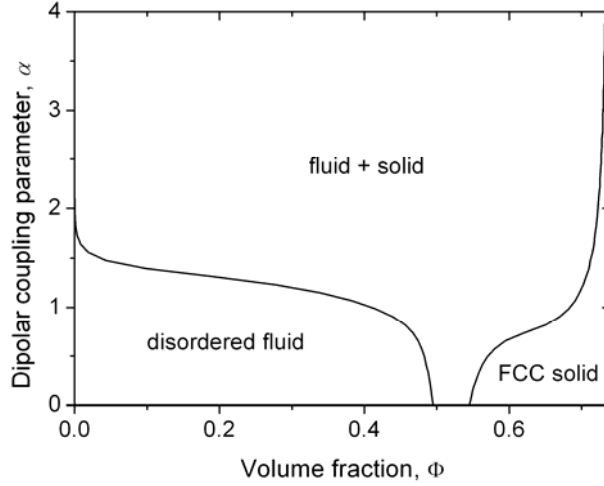


Fig.5. Phase diagram of the suspension of magnetic nanoclusters having a constant magnetic permeability equal to $\mu_r=30$.

B. Mason number

In what follows, we shall demonstrate that the cloud internal structure should not change drastically in the presence of flow at the flow speeds used in our experiments. To this purpose, we estimate the characteristic ratio σ_h/σ_m of hydrodynamic to magnetic stresses acting inside the solid-like cloud. These both stresses scale as $\sigma_h \sim \eta_i v_i / r_m \sim \eta_0 v_0 / r_m$ and $\sigma_m \sim \mu_0 H_0^2$. Here η_0 and η_i are the viscosities of the suspending liquid (water) and of the particle suspension inside the cloud, v_0 and v_i are the suspension velocities far upstream from the microparticle and inside the cloud, respectively, r_m is the microparticle radius. It is easy to show that the product $\eta_i v_i$ of the suspension viscosity by its characteristic speed inside the clouds appears to be of the same order of magnitude as $\eta_0 v_0$ if one assumes a recirculation flow inside the clouds in the limit of high particle concentration ($\Phi \sim \Phi_m \approx 0.74$ resulting in $\eta_i \gg \eta_0$). The ratio of stresses therefore reads:

$$\frac{\sigma_h}{\sigma_m} \sim \frac{\eta_0 v_0}{\mu_0 H_0^2 r_m} \quad (5)$$

Estimations show that this ratio is quite low in our experimental conditions: $10^{-5} < \sigma_h / \sigma_m < 10^{-3}$. Small values of σ_h/σ_m (responsible for the internal flow and for the cloud surface behavior) allow us to conclude that the flow should have a minor effect on the cloud internal structure and on the shape of its surface. This will make possible to determine the internal volume fraction and the shape of the clouds in the limit of zero Mason number, in a similar way as in the absence of flow.

On the other hand, the cloud volume is governed by the flux of nanoclusters arriving on the clouds and leaving the clouds. The key parameter is the ratio of the convective to the magnetic migration flux, or rather the ratio of the hydrodynamic-to-magnetic forces acting on the nanoclusters in the vicinity of the cloud surface, so called Mason number:

$Ma = F_h / F_m \sim (\eta_0 \nu r_n) / (\mu_0 m |\nabla H|)$. Here r_n is the nanocluster radius, $m \sim \beta_n H_0 r_n^3$ is the nanocluster magnetic moment, $|\nabla H| \sim \beta_m H_0 / r_m$ is the magnetic field gradient induced by the microparticle, $\beta_m = (\mu_m - 1) / (\mu_m + 2)$ is the magnetic contrast factor of the microparticle and $\mu_m \sim 10^2$ is the microparticle magnetic permeability. The flow speed, ν , outside the cloud (at a distance of the order of one nanocluster radius, r_n , from the cloud surface) scales as: $\nu \sim \dot{\gamma} r_n \sim \nu_0 (r_n / r_m)$, with $\dot{\gamma} \sim \nu_0 / r_m$ being the shear rate at the cloud surface. Thus, the Mason number scales as:

$$Ma = \frac{\eta_0 \nu_0}{\mu_0 \beta_m \beta_n H_0^2 r_n} \quad (6)$$

Note that this definition of the Mason number is somewhat more general than the one conventionally used in electro- and magnetorheology [52], where the attraction force between two identical particles is considered. In this particular case, $\beta_m = \beta_n = \beta$ and β^2 would appear in Eq. (6) instead of the product $\beta_m \beta_n$ of magnetic contrast factors of both particles. Estimations give moderate values of the Mason number for our experimental parameters: $10^{-2} < Ma < 1$. This suggests that the nanocluster motion outside the clouds should be affected by the flow. Thus, the nanoclusters may be washed away from the cloud, which would limit the cloud growth; the cloud size is therefore expected to be governed by the Mason number Ma .

C. Cloud shape

Now, we are ready to calculate the cloud shape and size in the longitudinal magnetic field taking into account the above estimations. Firstly, based on the phase diagram [Fig. 5] and neglecting small hydrodynamic stresses [Eq. (5)], we shall consider that the nanocluster concentration is homogeneous inside the cloud and equal to the maximum packing fraction of the FCC lattice, $\Phi_m \approx 0.74$. The magnetic permeability of the quasi-solid cloud is calculated by Eq. (4) and is equal to $\mu \approx 10$. The nanocluster concentration and magnetic permeability outside the cloud will be neglected. Secondly, we remark that the magnetic permeability of nickel microparticles, $\mu_m \sim 10^2$, is an order of magnitude higher than that of the cloud. We assume therefore that the magnetic field distribution inside the cloud is the same as the one around an isolated magnetized sphere of an infinite magnetic permeability placed into a non-magnetic medium. This approximation is not really justified, nevertheless, it allows obtaining a correct shape of the clouds avoiding substantial numerical efforts. Note that this approximation does not introduce the field distribution outside the cloud. Thus, it does not contradict to the discontinuity of the magnetic field and of the pressure at the cloud surface. This discontinuity will be taken into account. Thirdly, introduce the polar coordinate system (r, θ) , as shown in Fig. 6 with the origin (point O) at the microparticle center, the polar angle θ counted in the clock-wise direction from the Oz parallel to the lines of the external field. Let all the distances be dimensionless and normalized by the microparticle radius, r_m .

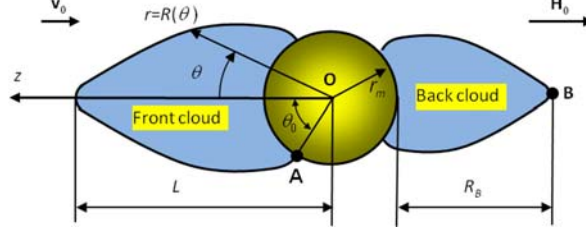


Fig. 6. (Color online) Sketch of the problem geometry

At this stage we do not intent to describe precise morphology of the cloud surface with eventual appearance of the conical spikes. Instead of this, we try to capture a global shape of the cloud, which will allow us to correctly estimate its size. Therefore, the cloud surface is supposed to be axisymmetric and smooth. The cloud surface is described by a geometric locus $[R(\theta), \theta]$ in polar coordinates. The function $R(\theta)$ is found from the balance of normal stresses on the cloud surface, where we may neglect the viscous stress, σ_h , because it is a few orders of magnitude smaller than the magnetic stress, σ_m [c.f. Eq. (5)]. Under this condition, the continuity of the normal stresses on the cloud surface will give us the discontinuity of the pressure on the cloud surface, which reads: $p_o - p_i = \mu_0 M_n^2 / 2$, where the subscripts “o” and “i” stand for the outer and inner faces of the cloud surface and the right-hand side of this equation represents the magnetic pressure jump proportional to the square of the component M_n of the suspension magnetization normal to the cloud surface. Neglecting the capillary pressure jump, in our previous work, we have shown that the pressure balance on the cloud surface reduces to the following differential equation with respect to the desired function $R(\theta)$ [7]:

$$h_0^2 - h^2 = (\mu - 1) \frac{(h_r - h_\theta R' / R)^2}{1 + (R' / R)^2} \quad (7)$$

where $R' = dR / d\theta$; $h_r = (1 + 2\beta_m / R^3) \cos \theta$ and $h_\theta = -(1 - \beta_m / R^3) \sin \theta$ are respectively, the radial and the polar components of the magnetic field intensity, both normalized by the applied field H_0 , $h = \sqrt{h_r^2 + h_\theta^2}$ is absolute value of the normalized magnetic field at a given point (R, θ) of the cloud and $h_0 \approx 3 \cos \theta_0$ (with $\beta_m \approx 1$ at $\mu_m \sim 10^2$) stands for the value of h at the point $(R=1$ and $\theta=\theta_0)$ where the cloud surface joins the microparticle; this point will be hereinafter referred to as the anchoring point (point A in Fig. 6) and the angle θ_0 will be called the anchoring angle. The ordinary differential equation (7) is solved numerically at the initial condition $R(\theta_0)=1$.

In the present model, the anchoring angle defines the cloud volume. Varying this angle in an artificial manner from 0 to a critical value $\theta_0 \approx 1.2$ (or 69 deg), we see that the cloud volume progressively increases. At the angles $\theta_0 > 69$ deg, the Eq. (7) does not have a solution in the domain of real numbers because its left hand side turns to be negative while the right hand side is always positive. This means that the above considered assumptions (2D-axisymmetric shape without spikes and capillary effects) cannot ensure existence of clouds with anchoring angles above 69 deg. At the same time, image processing of the experimental

snapshots reveal the angles lower than or equal to 69 ± 2 deg for all experimental parameters considered in the present work. This allows us to apply the present model with confidence for estimations of the cloud shape.

According to the arguments presented in the Sec. IV-B, the cloud volume is affected by the flow and should depend on the Mason number Ma . It is therefore indispensable to find the influence of the flow on the anchoring angle related to the cloud size.

D. Anchoring angle: effect of the flow

The starting point is that the amount of nanoclusters inside the clouds does not change during time in the steady-state regime. This implies that the total flux of nanoclusters across the cloud surface, S , is zero for both clouds attached to the microparticle: $J = \iint_S \mathbf{j} \cdot \mathbf{n} dS = 0$, with \mathbf{j} being the flux density vector and \mathbf{n} – the outward normal unit vector at the cloud surface.

For the better understanding, let us consider the cloud behavior in more details. Under Brownian motion, the nanoclusters situated at the cloud surface are subjected to the diffusion: they tend to «evaporate» from the surface and to displace towards the regions of weak concentration. In the absence of flow, the diffusive flux density \mathbf{j}_d is totally counterbalanced by the so-called magnetophoretic flux density \mathbf{j}_m (responsible for particle migration along the magnetic field gradient). This latter flux causes the «evaporated» nanoclusters to go back to the clouds, such that the total flux density is zero:

$$\mathbf{j}_{eq} = \mathbf{j}_{d,eq} + \mathbf{j}_{m,eq} = \mathbf{0} \quad (8a)$$

where the subscript “ eq ” stands for the flux magnitudes at the thermodynamic equilibrium. The flow modifies this equilibrium of fluxes adding a convective flux associated to the fluid velocity \mathbf{v} :

$$\mathbf{j} = \mathbf{j}_d + \mathbf{j}_m + \Phi \mathbf{v} \quad (8b)$$

where Φ is the volume fraction of nanoclusters on the outer side of the cloud surface.

The magnetic force acting on nanoclusters at the cloud surface increases when the cloud volume decreases and its surface becomes closer to the microsphere. Thus, at small cloud volumes, the magnetic force is relatively large, and the hydrodynamic force is insufficient to wash the nanoclusters away from the cloud. The cloud grows during time. The situation becomes opposite at large cloud volumes when the cloud size is forced to decrease under erosive hydrodynamic forces. In both cases of large or small clouds, their volume tends to the same final value, corresponding to the steady-state. This clearly shows that the cloud size is governed by the particle flux balance (8b), as well as by the interplay between the hydrodynamic and the magnetic forces, which is described by the Mason number Ma [Eq. (6)].

Precise determination of the flux density \mathbf{j} requires solution of the free surface boundary value problem connected with coupled convective-diffusion, Stokes and Maxwell equations. To obtain a reasonable estimation of the cloud size avoiding substantial numerical efforts, we shall introduce some simplifying assumptions.

First, our experiments reveal some parts of the cloud surface where the nanoclusters seem to neither arrive, nor detach from these parts, implying a zero normal component of the flux density: $j_n \approx 0$. In the longitudinal magnetic field, such zero-flux zone appears on the front cloud in the vicinity of the microparticle, while it seems to extend over the whole surface of the rear cloud [cf. Fig. 3f-i]. These zones were more easily observed in videos.

Secondly, we shall impose the above zero flux-condition, $j_n \approx 0$, at the points of the cloud surface where the tensile hydrodynamic force acting on nanoclusters (and eroding them from the cloud surface) is the highest. These points are the anchoring point A of the front cloud and the rear point B of the back cloud (cf. Fig.6).

Thirdly, we consider a relatively slow flow ($Ma < 1$), and suppose that the diffusive flux density \mathbf{j}_d in both considered points A and B is not very different from the one in equilibrium, $\mathbf{j}_{d,eq}$, i.e. in the absence of flow. Strictly speaking, the neglect of the difference of the diffusive fluxes cannot be justified. In theory, this difference can appear to be of the same order of magnitude that the difference of the magnetophoretic fluxes. Nevertheless, quite reasonable agreement of the theoretical results, based on this approximation, with the experimental ones [Sec. IV E] could justify the used simplification $\mathbf{j}_d \approx \mathbf{j}_{d,eq}$, which avoids numerical complexities related to the solution of the free boundary convective-diffusion problem. Thus, eliminating diffusive fluxes from Eqs. (8a) and (8b), we obtain the normal component of the total flux density in the characteristic points A and B:

$$j_n \sim (j_m)_n - (j_{m,eq})_n + \Phi v_n = \Phi \frac{(F_m)_n - (F_{m,eq})_n}{6\pi\eta_0 r_n} + \Phi v_n \approx 0 \quad (9)$$

where v_n is the component of the suspending liquid velocity normal to the cloud surface and calculated in the vicinity of the outer face of the cloud surface (cf. Appendix). This equation shows that in the points A and B, the normal component of the flux density is proportional to the difference of the normal components of the magnetic forces $(F_m)_n - (F_{m,eq})_n$ exerted on the nanoclusters under flow and in the absence of flow, respectively. The denominator of the first term in the right-hand side of Eq. (9) corresponds to the hydrodynamic friction coefficient of spherical nanoclusters. At the considered approximation, the concentration Φ works out from the Eq. (9), and this equation reduces to the following force balance at the characteristic points A and B:

$$(F_m)_n - (F_{m,eq})_n \approx -6\pi\eta_0 r_n v_n \quad (10)$$

This equation shows that the hydrodynamic force compensates the increment of the magnetic force acting on nanoclusters at points A and B of the cloud surface when this

surface is displaced by the flow at some distance from its equilibrium position. It should be stressed that this equation applies separately to the points A and B and defines the size of the front cloud when applied to the point A and the size of the back cloud when applied to the point B. More precisely, the equation (10) allows an estimation of the anchoring angle θ_0 as function of the flow velocity. The calculations are developed in details in Appendix. The following transcendental equations are obtained for the anchoring angle of the front (Eq. 11a) and the back (Eq. 11b) clouds:

$$\frac{\cos \theta_0 \sin \theta_0 - \cos \theta_{eq} \sin \theta_{eq}}{\sin \theta_0} \approx \frac{3}{4(2 + \beta_m)} Ma \quad (11a)$$

$$\left(1 + \frac{2\beta_m}{R_B^3(\theta_0)}\right)^2 - \left(1 + \frac{2\beta_m}{R_B^3(\theta_{eq})}\right)^2 = \frac{1}{4} c \cdot Ma \quad (11b)$$

where θ_{eq} is the anchoring angle in the absence of flow. It is taken to be equal to the value $\theta_{eq} \approx 69^\circ$ of the critical angle above which our model (Eq. 7) does not provide a stable solution for the cloud shape at equilibrium. $R_B(\theta_0)$ and $R_B(\theta_{eq})$ are the distances between the microsphere center and the point B on the extremity of the back cloud under flow ($Ma > 0$) and in the absence of flow ($Ma = 0$), respectively [Fig. 6]. The distances $R_B(\theta_{eq})$ and $R_B(\theta_0)$ are obtained by numerical solution of Eq. (7) at the initial conditions $R(\theta = \theta_{eq}) = 1$ and $R(\theta = \theta_0) = 1$, respectively. A numerical factor c has been introduced in Eq. (11b) as an adjustable parameter keeping in mind that we got expressions for the magnetic and hydrodynamic forces, intervening into Eq. (10) up to a dimensionless multiplier [cf. Appendix].

Equations (11a) and (11b) are solved with respect to the angle θ_0 at different values of the Mason number in the range $0 < Ma < 0.5$, covered in experiments. Theoretical dependencies of the anchoring angle θ_0 on the Mason number are shown in Fig. 7 for both the front and the rear clouds. As expected, the anchoring angle of both clouds decreases with the increasing Mason number. This corresponds to a decrease of the cloud volume because of the increase of the convective flux blowing the nanoclusters away from the clouds.

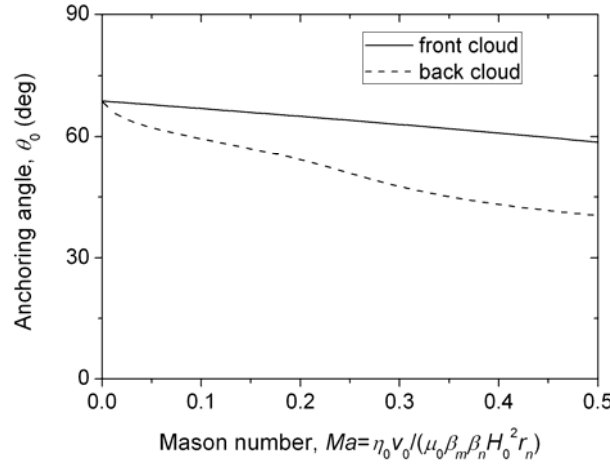


Fig. 7. Theoretical dependencies of the anchoring angle on the Mason number, cf. Eqs. (11a) and (11b) for the front and the back clouds, respectively. The free parameter c in Eq. (11b) is taken to be $c=1.6$ – the value providing the best fit of the theory to the experimental cloud size presented below in Fig. 9

E. Numerical results and comparison with experiments

The cloud shape, described by the function $R(\theta)$, is found from the solution of the differential equation (7) using the appropriate anchoring angle $\theta_0(Ma)$ at the initial condition $R(\theta_0)=1$. The calculated cloud shape is compared to the experimentally observed one (taken from the snapshots of Fig. 3) in Fig. 8. The cloud shape in the absence of flow is shown in Fig. 8a. As already mentioned, settling of particle aggregates does not allow them to reach the clouds and to establish thermodynamic equilibrium. In experiments, this leads to a much smaller cloud volume than the one calculated by our theory neglecting the settling problem (red solid line). A better agreement (blue dashed line) with experiments is obtained if the calculations are made at the anchoring angle equal to the experimental one, $\theta_0 \approx 57$ deg instead of the equilibrium value $\theta_{eq} \approx 69$ deg. The figures 8b and 8c illustrate the clouds in the longitudinal magnetic field at Mason numbers equal to 0.08 and 0.35 respectively, with the corresponding anchoring angle found from Eqs. (11a) and (11b). As inferred from these figures, our model reproduces qualitatively the elongated shape of the clouds. It correctly predicts an asymmetry of the front and rear clouds in the longitudinal field, as observed in experiments. This asymmetry could come from stronger hydrodynamic forces acting on nanoclusters on the surface of the back cloud (near its rear point B) as compared to the forces near the anchoring point A of the front cloud. Because of the simplifying input hypotheses, the model is unable to predict conical spikes on the cloud surface. Neglecting the capillary pressure, it gives the tapered cloud extremities with singular end points, which is inconsistent with globally rounded shape with numerous spikes observed in experiments. Recall that this surface instability appears as a result of the surface energy anisotropy, as discussed in details in Sec. III.

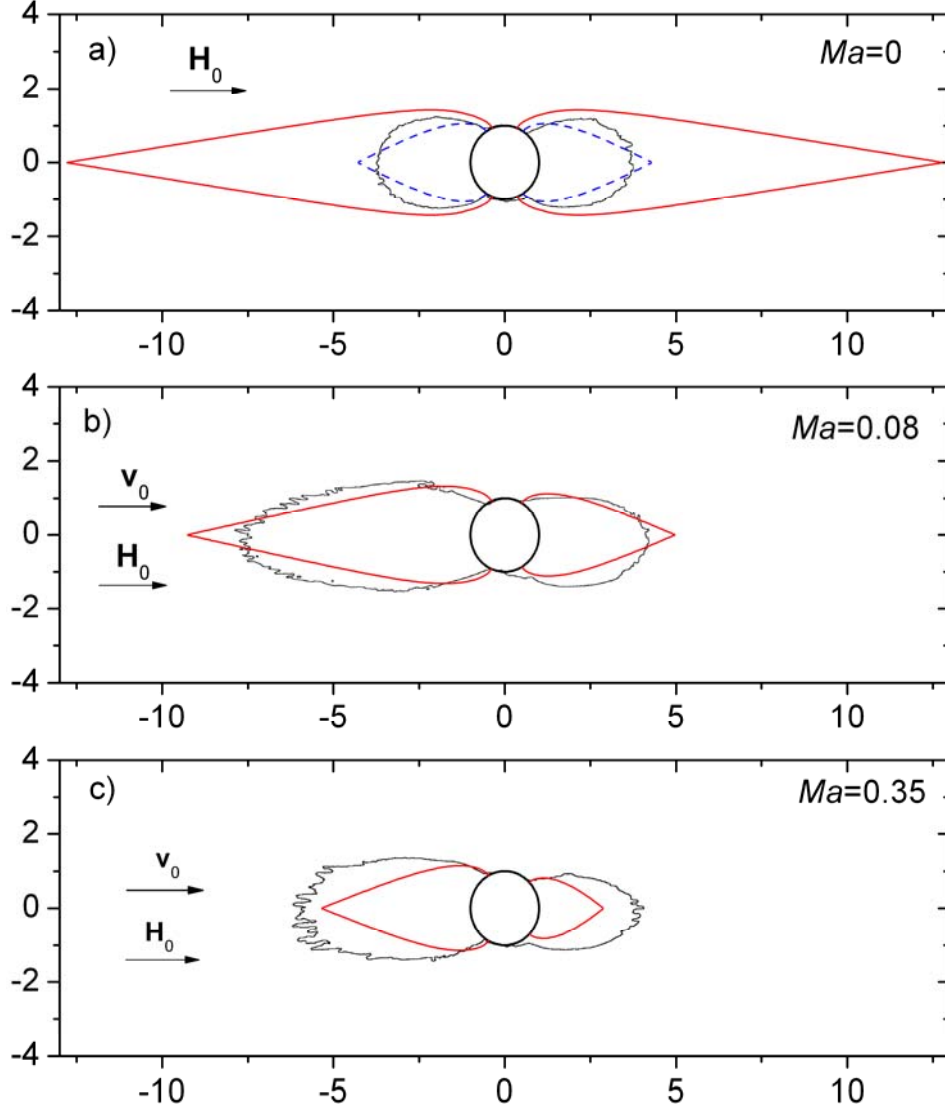


Fig. 8. (Color online) Comparison between the calculated (red solid line) and the experimental (black wavy line) shapes of the nanocluster clouds attached to a microparticle in the presence of an external magnetic field oriented horizontally. The figure (a) shows the clouds in the absence of flow, at $Ma=0$. The blue dashed line on figure (a) corresponds to the calculated shape at the same anchoring angle θ_0 as the one observed in experiments at $Ma=0$. The figures (b) and (c) show the clouds under the flow realized from the left to the right in the direction of the applied magnetic field at Mason numbers Ma equal to 0.08 and 0.35, respectively. The free parameter c , intervening into Eq. (11b) is equal to $c=1.6$ and provides the best fit with experimental results on the size of the back cloud [c.f. Fig. 9]. The experimental shape of the clouds has been taken from the snapshots of figure 3: Fig. 3b for (a); Fig. 3f for (b), and Fig. 3i for (c).

To analyze the effect of the flow on the cloud size, we introduce the dimensionless cloud length, $L = R(\theta = 0) - 1$, corresponding to a distance between the microparticle surface and the cloud extremity normalized by the microparticle radius r_m [Fig. 6]. Theoretical and experimental dependencies of the cloud length on the Mason number are shown in Fig. 9 for both orientations of the magnetic field. Experimental data at low Mason numbers $Ma < 0.06$, at which the nanocluster aggregates settled before arriving to the microparticles [cf. Figs. 3c-e], have been excluded from this figure. Thus, at the considered range of Mason numbers, $0.06 < Ma < 0.5$, the length of the front cloud monotonically decreases with the Mason number,

which is explained by increasing hydrodynamic forces washing away the nanoclusters from the cloud surface. On the contrary, the length of the back cloud is much less affected by the flow and remains almost constant within the considered range of Mason numbers. Our simple model qualitatively reproduces the decreasing trend for the front cloud and gives a quantitative correspondence with experiments for the longitudinal magnetic field with maximum of 35% of discrepancy. The model predicts a slight decrease of the back cloud size which is not really distinguishable in experiments. It is likely that the rough estimations of the back cloud size, based on the scaling arguments, overestimate the role of the Mason number while, in reality, the back clouds are less sensitive to the flow variations. Recall that the theory does not have adjustable parameters for the predictions of the front cloud size and has a one adjustable parameter for the back cloud. This parameter, c , intervenes into Eq. (11b) and gives the best fit to experimental data at $c \approx 1.6$. The experimental cloud length in the transverse field appears to be somewhat smaller than that of the front cloud likely because stronger hydrodynamic forces are exerted to the clouds oriented perpendicularly to the flow.

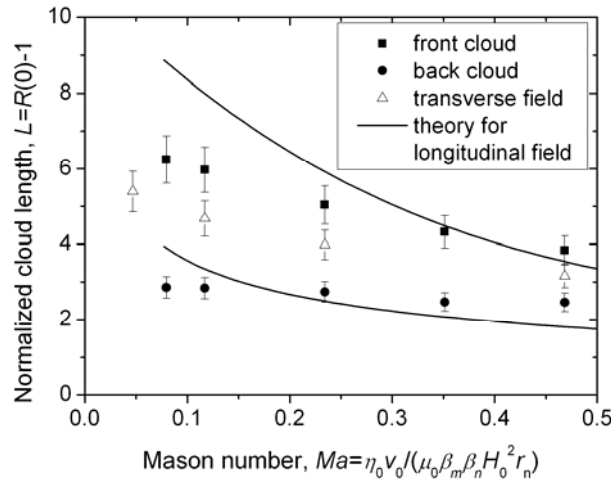


Fig.9. Theoretical and experimental dependencies of the normalized cloud length on nanocluster Mason number. The upper solid line stands for the theoretical prediction (without adjustable parameters) for the front cloud in the longitudinal field [cf. Eqs. (7), (11a)]. The lower solid line stands for the prediction for the back cloud in the longitudinal field; the best fit to the experimental data for the back cloud corresponds to the adjustable parameter $c \approx 1.6$ [cf. Eqs. (7), (11b)]

Finally, our theory reveals that the magnetic interactions between nanoclusters dominate over the Brownian motion at the field parameters $\alpha \geq 2$ and the nanocluster magnetic permeability $\mu_n \geq 30$. At this range of both parameters, the Brownian motion seems to not alter significantly the size, the shape and the internal volume fraction of the clouds. The single dimensionless parameter affecting the clouds is therefore the Mason number $Ma = \eta_0 v_0 / (\mu_0 \beta_m \beta_n H_0^2 r_n)$. The ratio of the hydrodynamic-to-magnetic stresses, $\sigma_h / \sigma_m = \eta_0 v_0 / (\mu_0 H_0^2 r_m)$, might govern the cloud shape. However, it appears to be smaller by a factor of $r_m / r_n \sim 10^3$ than the Mason number (at $\beta_m \approx \beta_n \approx 1$) and does not seem to affect the cloud behavior at the considered range of the flow speeds. These conclusions hold true for nanoclusters or nanoparticles with $\mu_n \geq 30$. A separate study should be carried out to check the role of the parameter μ_n on the phase transition and cloud behavior under flow.

V. Conclusions

In the present work, size and shape of the clouds of magnetic nanoparticles (or nanoclusters) around a magnetized microparticle in the presence of an external uniform magnetic field and in the presence of flow have been studied in details. In experiments, we have used nanoclusters composed of numerous iron oxide nanoparticles and having a mean size of about 60 nm and the initial magnetic permeability $\mu_n \approx 30$. These nanoclusters were accumulated around a spherical nickel microparticle of a mean diameter of 50 μm . The main results of this study can be summarized as follows:

1. Even in the absence of microparticles, the external magnetic field induces rather strong interactions between magnetic nanoclusters, such that the whole nanocluster suspension may undergo a phase separation, which is manifested by appearance of needle-like aggregates composed of nanoclusters. In our experimental case, this phase separation has been observed in the suspension bulk at volume fraction of solids as low as $\phi = 0.32\%$ (corresponding to the concentration of nanoclusters, $\Phi = \phi/\Phi_n \approx 0.64\%$) and at a magnetic field $H_0 = 12$ kA/m. Such a phase separation is expected to be a signature of a “disordered fluid – ordered solid” phase transition. Assuming FCC-lattice of the solid phase and multipolar magnetic interactions between the nanoclusters, we have constructed a phase diagram of the magnetic suspension and shown that the considered phase transition is governed by the dipolar coupling parameter $\alpha = \mu_0 \beta_n^2 H_0^2 V_n / (2kT)$, the nanocluster concentration, Φ , and the nanocluster magnetic permeability μ_n . The theory confirms the phase separation at the considered experimental parameters ($\alpha > 2$, $\Phi \approx 0.64\%$ and $\mu_n \approx 30$).

2. The above stated phase separation appears to be extremely important for the efficiency of capture of nanoclusters by a magnetized microparticle. In the absence of flow and in the presence of an external magnetic field, the nanoclusters are attracted to the microparticle and form two equal-sized clouds attached to both magnetic poles of the microparticle and aligned with the applied field. Phase equilibrium analysis reveals a solid state of the matter in the clouds with nanocluster volume fraction close to the maximum packing fraction of the FCC lattice, $\Phi_m \approx 0.74$. To achieve the equilibrium, the clouds are expected to absorb the major amount of nanoclusters (and their aggregates) from the suspension bulk that would result in extremely large cloud size. In practice, the cloud growth is limited by inevitable settling of the nanocluster aggregates, which adhere to the wall of the experimental cell and cannot move.

3. In the presence of strong enough flow, the settling problem may be overcome so that the nanoclusters (and their aggregates) continuously arrive to the microparticle. Starting from some speed, at which the travel time becomes smaller than the settling time, the size of the clouds monotonically decreases with increasing flow speed in both longitudinal and transverse fields. This is qualitatively explained by enhancement of hydrodynamic forces washing the nanoclusters away from the clouds. In the longitudinal field, the flow induces asymmetry of the front and the back clouds, which likely comes from stronger hydrodynamic forces acting on the nanoclusters on the surface of the back cloud (near its rear point) as compared to those acting on the front cloud (near the anchoring point).

4. In the transverse field, both clouds are of equal size but seem to be slightly misaligned with the field direction in the direction of flow. Conical spikes appear on the cloud extremities at both field orientations. This phenomenon is interpreted in terms of the surface energy anisotropy, which induces surface instabilities in magnetic fields making the angles $\delta > 31^\circ$ with the surface. Finally, the cloud formation / destruction is completely reversible process: when the magnetic field is switched off, the clouds are rapidly destroyed by the suspension flux and by Brownian motion of nanoclusters.

5. To explain the flow and the field effects on the clouds, we have developed a simple model ignoring appearance of spikes and based on the balance of the stresses and particle fluxes on the cloud surface. This model, applied to the case of the magnetic field parallel to the flow, captures reasonably well the elongated shape of the cloud and reveals that the only dimensionless parameter governing the cloud size is the Mason number, $Ma = \eta_0 v_0 / (\mu_0 \beta_m \beta_n H_0^2 r_n)$. At strong magnetic interactions considered in the present work ($\alpha \geq 2$ and $\mu_n \geq 30$), the Brownian motion seems not to affect the cloud behavior. The model correctly predicts a decreasing Mason number dependency of the cloud size and allows obtaining a satisfactory (within maximum 35% error) agreement with experiments without adjustable parameters for the front cloud and with a single fitting parameter for the back cloud.

In summary, the present theory captures the main physics of the cloud behavior and provides tractable semi-analytical results at relatively low computational expense. For the better agreement between theory and experiments, more precise calculations of magnetic field, concentration and velocity distribution are needed. New experiments should be carried out to analyze the effect of the initial nanocluster concentration on the cloud size and shape. Unsteady-state of the nanocluster accumulation should also be studied in order to estimate characteristic times of the cloud formation. From an application perspective, we intend to realize a micro-separation device composed of a microfluidic flow channel containing a regular array of magnetizable microplots. Such a channel has already been used by Deng et al. [53] as on-chip cell sorting device with the cells bound to the magnetic micron-sized beads captured by magnetized microplots. We intend to study the separation of smaller nano-sized particles in such a device and visualize the nanoparticle fluxes by a fluorescence microscopy. The interference between the flow fields as well as between magnetic fields generated around neighboring microplots is expected to considerably change the physics of the nanoparticle capture.

Acknowledgements

This work has been supported by the project “Factories of the Future” (grant No. 260073, DynExpert FP7), by the Russian Fund of Fundamental Investigations (grant No. 13-02-91052), by the project PICS 6102 CNRS/Ural Federal University and by the Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research (exchange of scientists grant 2013-2014).

Appendix. Estimation of the anchoring angle [Eqs. (11a), (11b)]

The anchoring angle of both clouds is found from the force balance (10) applied to the characteristic points A and B on the cloud surface [cf. Fig. 6]. We proceed to these estimations separately for the point A on the front cloud and the point B on the back cloud.

(a) Front cloud.

The normal component of the magnetic force $(F_m)_n$, intervening into Eq. (10), is related to the normal component, $\nabla_n H$, of the magnetic field gradient by the following expression:

$$(F_m)_n = \mu_0 m \nabla_n H = \frac{3}{2} \mu_0 \beta_n V_n \nabla_n H^2 \quad (\text{A1})$$

The magnetic field and its gradient at the point A are estimated using the well-known expressions for the magnetic field distribution around an isolated sphere placed into a non-magnetic medium (c.f. expressions for h_r and h_θ below Eq. 7). This gives the following estimate of the force $(F_m)_n$:

$$(F_m)_n = -12\pi\mu_0\beta_m\beta_n(2+\beta_m)\frac{H_0^2}{r_m}r_n^3\cos\theta_0\sin\theta_0 \quad (\text{A2})$$

The normal component $(F_{m,eq})_n$ of the magnetic force in equilibrium, i.e. in the absence of flow, is calculated at the anchoring point A for the same position of the cloud surface as in the absence of flow. This position corresponds to the anchoring angle $\theta_0=\theta_{eq}\approx 69^\circ$, as explained below Eqs. (11). The expression for $(F_{m,eq})_n$ reads:

$$(F_{m,eq})_n = -12\pi\mu_0\beta_m\beta_n(2+\beta_m)\frac{H_0^2}{r_m}r_n^3\cos\theta_{eq}\sin\theta_{eq} \quad (\text{A3})$$

At the anchoring point A, the normal component v_n of the fluid velocity at the cloud surface appears to be the tangential component v_θ at the microparticle surface. It is estimated at a distance equal to the nanocluster radius r_n from the cloud surface, so as a product of the shear rate $\dot{\gamma}$ at the microparticle surface and the nanocluster radius. The shear rate is roughly estimated using the well-known result for the velocity distribution around an isolated sphere in the absence of cloud [54]. The final expression for the velocity v_n reads:

$$v_n = v_\theta \sim \dot{\gamma} r_n \sim \frac{3}{2} \frac{v_0}{r_m} r_n \sin\theta_0 \quad (\text{A4})$$

Replacing Eqs. (A2)-(A4) in the force balance (10), we arrive, after some algebra, to the equation (11a) describing the anchoring angle of the front cloud.

(b) Back cloud

The point B is situated at the extremity of the back cloud. As explained in Sec. III, the negative surface energy forbids existence of smooth surfaces perpendicular to the magnetic field, therefore the cloud extremity B is a singular point of the cloud surface. The radius of

curvature of the cloud surface at this point is expected to be of the order of magnitude of a few nanocluster radii, r_n . This implies strong magnetic field gradients at this point. At the present time we are only able to estimate the order of magnitude of the field gradient at this point:

$$\nabla_n H^2 \sim \frac{\beta_m H_B^2}{r_n} \quad (\text{A5})$$

where H_B is the magnetic field intensity at the point B. An order of magnitude of the field H_B is given by its value at the point B in the absence of cloud:

$$H_B \sim H_0 \left(1 + \frac{2\beta_m}{R_B^3(\theta_0)} \right) \quad (\text{A6})$$

with $R_B(\theta_0)$ being a distance between the microsphere center and the point B on the extremity of the back cloud. Combining Eqs. (A1), (A5) and (A6), we obtain an estimation of the magnetic force acting on nanoclusters at the point B under flow, $(F_m)_n$, and in equilibrium, $(F_{m,eq})_n$:

$$(F_m)_n \sim \mu_0 \beta_m \beta_n H_0^2 \left(1 + \frac{2\beta_m}{R_B^3(\theta_0)} \right)^2 r_n^2 \quad (\text{A7})$$

$$(F_{m,eq})_n \sim \mu_0 \beta_m \beta_n H_0^2 \left(1 + \frac{2\beta_m}{R_B^3(\theta_{eq})} \right)^2 r_n^2 \quad (\text{A8})$$

The magnetic forces under flow [Eq. (A7)] and in the absence of flow [Eq. (A8)] are calculated using the appropriate values $\theta_0(Ma)$ and θ_{eq} of the anchoring angle. The strain rate $|\nabla \mathbf{v}|$ of the fluid in the vicinity of the point B is governed by the radius of curvature of the surface at this point. This allows estimation of the order of magnitude of the speed v_n near the extremity of the back cloud, at a distance r_n from the point B:

$$v_n \approx |\nabla \mathbf{v}| r_n \sim \left(\frac{v_0}{r_n} \right) r_n \sim v_0 \quad (\text{A9})$$

Replacing Eqs. (A7)-(A9) in Eq. (10), we arrive, after some algebra, to the equation (11b) describing the anchoring angle of the back cloud.

References

- [1] V. Tohver, J.E. Smay, A. Braem, P. V. Braun, and J. A. Lewis, PNAS **98**, 8950 (2001)
- [2] J. Liu and E. Luijten, Phys. Rev. Lett. **93**, 247802 (2004)
- [3] S. A. Barr and E. Luijten, Langmuir **22**, 7152 (2006)
- [4] S. Karanikas and A. A. Louis, Phys. Rev. Lett. **93**, 248303 (2004)

- [5] F. Zhang, G. G. Long, P. R. Jemian, J. Ilavsky, V. T. Milam, and J. A. Lewis, *Langmuir* **24**, 6504 (2008)
- [6] A. F. Pshenichnikov and I. Yu. Shurubor, in *Static and Dynamic Properties of Magnetic Fluids* (UrB Acad. Sci.USSR, Sverdlovsk, 1987) p. 49.
- [7] C. Magnet, P. Kuzhir, G. Bossis, A. Meunier, L. Suloeva, and A. Zubarev, *Phys. Rev. E* **86**, 011404 (2012)
- [8] M.T. López-López, A.Yu. Zubarev and G. Bossis, *Soft Matter*, **6**, 4346 (2010)
- [9] M.T. López-López, J. de Vicente, G. Bossis, F. González-Caballero, and J.D.G. Durán, *J.Mater. Research* **20**, 874 (2005)
- [10] M. Zborowski and J.J. Chalmers, *Magnetic cell separation* (Elsevier, Amsterdam, 2008)
- [11] R. D. Ambashta, and M. Sillanpää, *J. Hazardous Materials*, **180**, 38 (2010)
- [12] C. T. Yavuz, A. Prakash, J.T. Mayo, and V.L Colvin, *Chem. Eng. Sci.*, **64**, 2510-2521 (2009)
- [13] R. Gerber and R. R. Birss, *High gradient magnetic separation* (Research Studies Press, New York, 1983)
- [14] J. Svoboda, *Magnetic Techniques for the Treatment of Materials*, (Kluwer Academic Publishers, 2004)
- [15] E. Ya. Blum, A. Ya. Rimsha, and A. Yu. Chukhrov, *Magnitnaya Gidrodinamika* **23**, No.2, 28 (1987); *Magnetohydrodynamics* **23**, No. 2, 139 (1987)
- [16] E. Blums, A. Cebers, and M.M. Mayorov, *Magnetic fluids* (Walter de Gruyters, Berlin, 1997).
- [17] L.P. Davies and R. Gerber, *IEEE Transactions on Magnetics* **26**, 1867 (1990)
- [18] T. Zarutskaya and M. Shapiro, *J. Aerosol Sci.*, **31**, 907-921 (2000)
- [19] D. Fletcher, *IEEE Transactions on Magnetics* **27**, 3655 (1991)
- [20] G. D. Moeser, K. A. Roach, W. H. Green, T. A. Hatton, P. E. Laibinis, *AIChE Journal* **50**, 2835 (2004)
- [21] A. Ditsch, S. Lindenmann, P. E. Laibinis, D. I. C. Wang, and T. A. Hatton, *Ind. Eng. Chem. Res.* **44**, 6824 (2005)
- [22] F. Chen, A. Smith, and T.A. Hatton, *AIChE Journal*, **58**, 2865-2874 (2012)
- [23] D. Fletcher and M. R. Parker, *J. Appl. Phys.* **57**, 4289 (1985)
- [24] O. Hovorka, B. Yellen, N. Dan, and G. Friedman, *J. Appl. Phys.* **97**, 10Q306 (2005)

- [25] A. O. Tsebers, *Magnitnaya Gidrodinamika* **18**, No.2, 42 (1982); A. O. Tsebers *Magnetohydrodynamics* **18**, No.2, 137 (1982)
- [26] J. Liu, E. M. Lawrence, A. Wu, M. L. Ivey, G. A. Flores, K. Javier, J. Bibette, and J. Richard, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 2828 (1995)
- [27] Chin-Yih Hong, I. J. Jang, H. E. Horng, C. J. Hsu, Y. D. Yao, and H. C. Yang, *J. Appl. Phys.* **81**, 4275 (1997)
- [28] J. W. Swan, P. A. Vasquez, P. A. Whitson, E. M. Fincke, K. Wakata, S. H. Magnus, F. De Winne, M. R. Barratt, J. H. Agui, R. D. Green, N. R. Hall, D. Y. Bohman, Ch. T. Bunnell, A. P. Gast, and E. M. Furst, *Proc. Nat. Acad. Sci.* **109**, 16023-16028 (2012)
- [29] V. Socoliuc, L. Vékás and R. Turcu, *Soft Matter* **9**, 3098-3105 (2013)
- [30] J. Svoboda, F.J. Friedlaender, Hua Fu and S.W. Luan, *IEEE Trans. Magn.* **24**, 2419 (1988).
- [31] A. J. Kramer, J. J.M. Janssen and J.A.A. J. Perenboom, *IEEE Transactions on Magnetics* **26**, 1858 (1990)
- [32] A.S. Ivanov and A. F. Pshenichnikov, *Phys. Fluids* **26**, 012002 (2014)
- [33] A. Wooding, M. Kilner, and D.B. Lambrick, *J Coll. Int. Sci.*, **144**, 236 (1991)
- [34] D. Bica, L. Vékás, M.V. Avdeev, O. Marinică, V. Socoliu, M. Bălăsoiu, and V.M. Garamus, *J. Magn. Magn. Mater.* **311**, 17 (2007)
- [35] J.H.E Promislow and A.P. Gast, *Langmuir* **12** 4095 (1996).
- [36] J.H.E Promislow and A.P. Gast, *Phys. Rev. E* **56**, 642 (1997)
- [37] A. E. Lobkovsky, and T.C. Halsey. *J. Chem. Phys.* **103**, 3737 (1995)
- [38] A. Cebers, *J. Magn. Magn. Mater.* **252**, 259 (2002)
- [39] R.E. Rosensweig, *Ferrohydrodynamics* (Cambridge University Press, Cambridge, New York, 1985)
- [40] Supplemental Material. Video1.wmv shows the flow around nanocluster clouds in the longitudinal magnetic field of intensity $H_0=12$ kA/m. The suspension velocity far upstream of the microparticle is $v_0=1.79\cdot 10^{-3}$ m/s.
- [41] Supplemental Material. Video2.wmv describes the destruction of the nanocluster clouds when the longitudinal magnetic field of intensity $H_0=12$ kA/m is switched off. The suspension velocity far upstream of the microparticle is $v_0=1.79\cdot 10^{-3}$ m/s.
- [42] A.P. Hynninen and M. Dijkstra *Phys. Rev. Lett.* **94**, 138303 (2005)
- [43] A. Yu. Zubarev and L. Yu. Iskakova, *Physica A* **376**, 38 (2007)

- [44] H. J. H. Clercx, and G. Bossis, Phys. Rev. E **48** 2721 (1993).
- [45] R. Tao, and J. M. Sun, Phys. Rev. Lett. **67**, 398 (1991).
- [46] L.D. Landau, and E.M. Lifshitz, *Statistical Physics*, Vol. 1, (3rd Edition, Pergamon, Oxford, 1980)
- [47] A. Yu. Zubarev, and L. Yu. Iskakova, Phys. Rev. E **68**, 061203 (2003)
- [48] N. F. Carnahan and K. E. Starling, J. Chem. Phys. **51**, 635 (1969)
- [49] K.R. Hall, J. Chem. Phys. **57**, 2252 (1972).
- [50] W. B. Russell, D. A. Saville, and W. R. Schowalter, *Colloidal dispersions* (Cambridge University Press, Cambridge, 1989)
- [51] S. Berthier, *Optique des milieux composites* (Polytechnica, Paris, 1993).
- [52] G. Bossis, O. Volkova, S. Lacis, A. Meunier, in *Ferrofluids, Magnetically Controllable Fluids and Their Application* (ed. S. Odenbach), Springer, 2002, p.202.
- [53] T. Deng, M. Prentiss, and G. M. Whitesides, Appl. Phys. Lett. **80**, 461 (2002)
- [54] L. D. Landau, and E. M. Lifshitz, *A Course in Theoretical Physics - Fluid Mechanics*, Vol.6 (Pergamon, New York, 1987)